

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física



TESIS DOCTORAL

Mecanismo de formación y cristalización del poli (óxido de trimetileno) y del 3,3-dimetilderivado

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ernesto Pérez Tabernero

Madrid, 2015

TP
1984
039

Ernesto Pérez Tabernero



x- 52 - 611050 - 2

MECANISMO DE FORMACION Y CRISTALIZACION DEL POLI (OXIDO DE TRIMETILENO)
Y DEL 3,3-DIMETILDERIVADO

Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 39/84

© Ernesto Pérez Tabernero
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-4037-1984

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
DE MADRID

FACULTAD DE QUIMICAS

**MECANISMOS DE FORMACION Y CRISTALIZACION
DEL POLI (OXIDO DE TRIMETILENO) Y DEL
3,3 - DIMETILDERIVADO**

MEMORIA

que presenta

ERNESTO PEREZ TABERNERO

para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO. CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

Madrid, febrero 1982

I

Los trabajos correspondientes a esta Memoria han sido realizados en la Unidad Estructural de Física y Fisico-Química de polímeros del Instituto - de Plásticos y Caucho del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del - Dr. Antonio Bello Antón, Investigador Científico, y del Dr. José M^a. Gómez Fatou, Profesor de Investigación y Jefe de la citada Unidad Estructural, a quienes deseo expresar mi mayor agradecimiento por su ayuda y dirección.

También deseo agradecer al personal de la Unidad la colaboración prestada, así como al Instituto Nacional de Asistencia y Promoción del Estudiante la concesión de una de sus Becas, que hizo posible la realización de este trabajo.

II

A mis padres

8.

III

INTRODUCCION

La obtención de polímeros con heteroátomos en la cadena - principal constituye desde hace tiempo un campo de gran interés en el área de la Química Macromolecular. Así mismo, en años recientes, ha adquirido gran importancia la polimerización de - heterociclos por apertura de su anillo mediante polimerización cationica. Esto es debido a que el análisis cinético de estas - polimerizaciones permite en muchos casos estudiar la influencia que distintas especies iónicas o covalentes tienen en el mecanismo de la polimerización. Al establecer su participación relativa es posible deducir a partir de medidas cinéticas valores - de constantes de equilibrio entre especies que son termodinámicamente distintas. A partir de la dependencia con la temperatura se pueden deducir también los parámetros termodinámicos de - la disociación. Por lo tanto, de lo que es esencialmente una investigación cinética, se puede obtener considerable información de las interacciones específicas ión-ión, ión-disolvente, etc. Dentro de estos heterociclos, en este trabajo se ha realizado el estudio del oxetano u óxido de trimetileno (TO), así como - del 3,3-dimetil oxetano (DMO).

En la polimerización de estos heterociclos dos factores - juegan un factor destacado: nucleofilicidad y basicidad. Posiblemente la basicidad del monómero no es de gran importancia en la reacción de propagación; más importante es la tensión estérica del anillo. En cambio, en la reacción de terminación interviene de forma importante la basicidad del polímero que se produce, puesto que existe la posibilidad de su asociación con la especie que propaga, originándose una reacción de pseudoterminación. Esta asociación puede conducir a la formación de macroci-

IV

de gran importancia desde el punto de vista de síntesis. Sin embargo también produce fenómenos indeseables, en cuanto a que --complica extraordinariamente el esquema y los resultados cinéticos, así como elimina la posibilidad de obtener polímeros monodispersos, de gran interés para el estudio de las propiedades físico-químicas. La introducción de sustituyentes en posición 3 en el oxetano modifica tanto la basicidad del monómero como la del polímero que se forma, introduciendo un impedimento estérico en la cadena de éste que debe disminuir la posibilidad de la asociación anteriormente citada.

Los estudios realizados sobre la polimerización de los oxetanos muestran discrepancias en cuanto a la magnitud de las --constantes de velocidad. Es conocida la formación de cantidades variables de oligómeros cíclicos en su polimerización, dependiendo del disolvente, la temperatura y el contraión utilizado. La discrepancia puede ser debida, pues, a fenómenos de asociación con estos oligómeros, análogos a los que se producen con --las cadenas de polímero.

También, con propósitos cinéticos, puede aprovecharse la --asociación como secuestro de centros activos, requiriéndose entonces que el agente secuestrante no dé lugar a reacciones de --terminación con la especie activa, es decir, exista un equilibrio entre las especies solvatadas y las activas.

Otro de los objetivos de este trabajo es el estudio de las propiedades físico-químicas de los poliéteres resultantes en la polimerización de los monómeros anteriormente citados, es decir, del polióxido de trimetileno (PTO) y del polióxido de 3,3-dimetil trimetileno (PDMO): Dentro de estas propiedades ocupan un --lugar destacado las fuerzas intermoleculares y la flexibilidad

V

de la cadena, que son de gran importancia al determinar el valor de las transiciones térmicas en los polímeros. Ambas características se pueden evaluar a partir de las propiedades en disolución del polímero. Así, para la estimación de las fuerzas intermoleculares se utiliza el parámetro de solubilidad, que además proporciona información sobre la calidad termodinámica de los distintos disolventes. Un conocimiento de la flexibilidad se puede tener a partir de las dimensiones no perturbadas de la cadena polimérica, para lo cual resulta adecuado relacionar la viscosidad intrínseca con el peso molecular y el segundo coeficiente del virial.

Por otra parte, es de gran interés el estudio del estado cristalino de los polímeros, por su correlación con las propiedades físicas y mecánicas. La cristalinidad en polímeros viene determinada por varios factores, entre los que se encuentra la regularidad química y estructural, así como factores termodinámicos y cinéticos, los cuales hacen que, dependiendo de las condiciones experimentales de cristalización, el contenido en cristalinidad total y el tamaño de las entidades cristalinas formadas varíen en gran medida. En el caso particular de los polioxetanos aquí estudiados, se dan los factores adecuados para que sean capaces de cristalizar, de tal forma que se sabe que son polímeros cristalinos que presentan polimorfismo, habiendo sido descritas las diferentes estructuras cristalinas, si bien no existen estudios sobre la cinética de cristalización de estos sistemas, ni de la influencia de las condiciones de cristalización en las transiciones térmicas.

El carácter semicristalino de estos polímeros hace que coe

VI

xistan zonas amorfas con entidades cristalinas ordenadas. Por tanto, hay posibilidad de transiciones térmicas asociadas a ambas zonas. Así, la parte amorfa puede experimentar una transición de segundo orden, la transición vítrea, mientras que asociadas a la parte cristalina pueden tener lugar las transiciones características de primer orden, como son la fusión y la cristalización.

Para que se cumplan los criterios termodinámicos propios de un cambio de fase, es necesario realizar la cristalización y la fusión en condiciones que conduzcan a la formación de regiones ordenadas lo más perfectas posible. Para aproximarse a estas condiciones de equilibrio, es necesario realizar la cristalización y la fusión a los más bajos subenfriamientos posibles y emplear velocidades de calentamiento muy lentas, respectivamente.

La velocidad de cristalización presenta una enorme dependencia con la temperatura y, por tanto, con el subenfriamiento del sistema. Igualmente importante es la influencia del peso molecular, por lo que para el estudio de la cinética de cristalización es necesaria la obtención de fracciones en un amplio intervalo de pesos moleculares y con una distribución lo más estrecha posible. En función de estos factores es posible establecer el coeficiente de temperatura del proceso, así como el grado de cristalinidad alcanzado.

En resumen, el propósito de este trabajo es realizar el estudio de la cinética de la polimerización del oxetano y su 3,3-dimetil derivado, utilizando como catalizador una sal de oxonio que posea un contraión de gran estabilidad, como es el --

VII

hexafluoroantimoniato, para reducir al mínimo las reacciones de terminación debidas a una reacción de captura disociativa entre el anión y el catión. Así mismo, se pretende investigar la influencia que sobre las constantes cinéticas de la polimerización ejerce la sustitución de dos hidrógenos del oxetano por dos grupos metilo. Además, dado que la especie que propaga es un catión, y por ello fácil de solvatar, se prestará especial atención al papel que fenómenos de solvatación específica desempeñan en la polimerización propagada por estas especies. Igualmente se analizará la temperatura de transición vítrea para los dos poliéteres en cuestión, así como la fusión y la cristalización en condiciones próximas a la idealidad, correlacionando el mecanismo y la cinética de cristalización en función del peso molecular y del subenfriamiento, estableciendo el coeficiente de temperatura de los sistemas.

La presente investigación constituye una aportación original al conocimiento de las cinéticas de polimerización y cristalización del polióxido de trimetileno y del polióxido de 3,3-dimetil trimetileno.

VIII

INDICE

Pag.

CAPITULO I

CINETICA DE LA POLIMERIZACION DEL OXETANO Y DEL 3,3-DIMETIL OXETANO

I-1.- INTRODUCCION	2
I-2.- PARTE EXPERIMENTAL	13
I-3.- RESULTADOS Y DISCUSION	23
I-3a.- Polimerización del oxetano	23
I-3b.- Polimerización del 3,3-dimetil oxetano	38
I-3c.- Fenómenos de asociación en la polimeri- zación del 3,3-dimetil oxetano	41
BIBLIOGRAFIA	53

CAPITULO II

FUERZAS INTERMOLECULARES Y FLEXIBILIDAD DE CADENA

II-1.- INTRODUCCION	58
II-2.- PARAMETRO DE SOLUBILIDAD Y DENSIDAD DE ENERGIA COHESIVA	62
II-2a.- PARTE EXPERIMENTAL	72
II-2b.- RESULTADOS Y DISCUSION	75
II-3.- DIMENSIONES DE LA CADENA POLIMERICA	89
II-3a.- PARTE EXPERIMENTAL	95
II-3b.- RESULTADOS Y DISCUSION	102
BIBLIOGRAFIA	114

IX

<u>CAPITULO III</u>	<u>Pag.</u>
TRANSICIONES TERMICAS	
III-1.- INTRODUCCION	120
III-2.- PARTE EXPERIMENTAL	128
III-3.- RESULTADOS Y DISCUSION	134
III-3a.- Temperatura de transición vítrea	134
III-3b.- Análisis de las formas cristalinas	137
III-3c.- Temperatura de fusión en equilibrio	147
III-3d.- Entalpía y entropía de fusión	155
BIBLIOGRAFIA	161
 <u>CAPITULO IV</u>	
CRISTALIZACION A PARTIR DEL ESTADO FUNDIDO	
IV-1.- INTRODUCCION	166
IV-2.- CINETICA DE LA CRISTALIZACION	169
IV-3.- COEFICIENTE DE TEMPERATURA EN LA CRISTALIZA CION ISOTERMICA	174
IV-4.- PARTE EXPERIMENTAL	184
IV-5.- RESULTADOS Y DISCUSION	197
IV-5a.- Cinética de la cristalización del PTO	199
IV-5b.- Cinética de la cristalización del PDMO	210
IV-5c.- Comparación de las cinéticas de crista lización del PTO y el PDMO	219
IV-5d.- Coeficiente de temperatura de la cristalización	221
BIBLIOGRAFIA	229
CONCLUSIONES	232

CAPITULO I

CINETICA DE LA POLIMERIZACION DEL OXETANO Y DEL
3,3-DIMETIL OXETANO

CAPITULO I

CINETICA DE LA POLIMERIZACION DEL OXETANO Y DEL 3,3-DIMETIL OXETANO

I-1.- INTRODUCCION

Los poliéteres, de fórmula general $\left[(\text{CH}_2)_y - \text{O} \right]_n$ pueden ser preparados por policondensación o por apertura de ciclo.

En el caso concreto de los polioxetanos, en los cuales $y=3$, la polimerización a partir del diol correspondiente no es posible pues está favorecida la formación del ciclo frente a la polimerización.

En general, la polimerización por apertura de ciclo conduce a la obtención de pesos moleculares mucho más altos que la policondensación.

La tendencia de un monómero cíclico a polimerizar depende fundamentalmente de dos factores. El primero es la posibilidad termodinámica de que se verifique la apertura del ciclo y el segundo, de naturaleza cinética, es la existencia de catalizadores que hagan posible que el proceso de polimerización transcurra con velocidad apreciable, dependiendo también de la reactividad particular del grupo existente dentro del anillo (1).

Desde el punto de vista termodinámico, el proceso de apertura del anillo según la reacción:



está regido por la expresión:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T \Delta S_p \quad (\text{I-2})$$

Para que el proceso sea espontáneo hacia la apertura del anillo, ΔH_p ha de ser menor que el producto $T\Delta S_p$.

La entalpía de polimerización depende fundamentalmente de la tensión del anillo, en la cual influyen diversos factores, el más importante de los cuales es la tensión angular asociada a la distorsión de los ángulos de enlace a partir del ángulo tetrahédrico normal. Depende, pues, fundamentalmente del tamaño del anillo.

Otros factores que influyen son la tensión torsional, asociada a la interacción entre dos átomos de hidrógeno o entre un átomo de hidrógeno y un heteroátomo adyacente, y la tensión transanular, asociada a las interacciones entre átomos del anillo no adyacentes.

La sustitución de un grupo metileno del ciclo por un oxígeno modifica en pequeña medida las longitudes y los ángulos de enlace (1). Sin embargo, disminuye las tensiones torsional y transanular, por lo que los éteres cíclicos presentan valores inferiores de entalpía de polimerización respecto a los cicloalcanos correspondientes.

La tensión de anillo, pues, es máxima en el óxido de etileno y presenta un valor elevado en el oxetano. En cambio, el tetrahidropirano, igual que el ciclohexano, apenas presenta tensión angular, y no han podido ser polimerizados (1).

La introducción de sustituyentes también afecta la estabilidad del anillo. Existen numerosas indicaciones en la literatura acerca de que los sustituyentes alquílicos desplazan el equilibrio de (I-1) hacia la formación del ciclo (2-5). Así, en el caso de los ciclos de seis eslabones ha sido desarrollada una teoría acerca del efecto de la gem-dialquil sustitución (3). En ella se llega a la conclusión de que tanto el factor entrópico como el entálpico favorecen la formación del ciclo, ya que mientras los sustituyentes afectan grandemente a la entropía rotacional de la cadena abierta, el efecto es mínimo en el ciclo, ya que su libertad interna de rotación es muy pequeña. Igualmente, los sustituyentes conducen a una más favorable entalpía de formación del ciclo.

Una estimación de la estabilidad termodinámica del anillo, es decir, del desplazamiento del equilibrio entre la cadena abierta y el compuesto cíclico, la constituye la comparación entre los calores de combustión de ambas especies.

En el caso concreto de los oxetanos, los resultados experimentales de los calores de combustión del óxido de trimetileno y del 3,3-dimetil oxetano (6,7) están en concordancia con lo previsto, en cuanto a que la disustitución por los grupos metilo en el mismo átomo de carbono conduce a una mayor estabilidad del ci

clo del DMO, en relación con el óxido de trimetileno. Es de esperar, por tanto, una constante de velocidad de propagación de la polimerización inferior en el caso del DMO.

Los éteres cíclicos han sido ampliamente estudiados en su polimerización (1,8). Sólo los de tres eslabones, óxido de etileno, pueden ser polimerizados aniónica y catiónicamente. Los demás sólo pueden serlo por vía catiónica. Los iniciadores empleados son del tipo ácido de Lewis o sales derivadas de ellos, en especial las sales de oxonio.

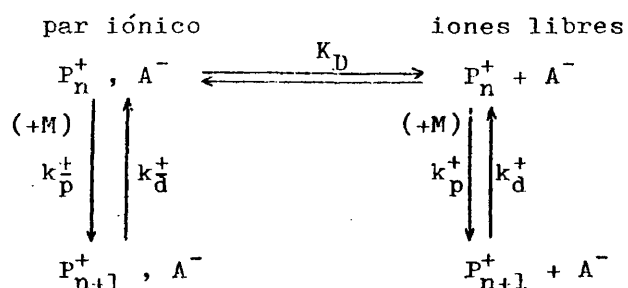
A diferencia de otros tipos de polimerización, la iónica, - si el catalizador es adecuado y el sistema está libre de impurezas, conduce a polímeros "vivos", debido a la ausencia de reacciones de terminación. Esta clase de polímeros ofrece un gran número de ventajas (9).

Sin embargo, aun en ausencia de terminaciones verdaderas, - se pueden presentar reacciones de pseudoterminación. Esta consiste en que las especies iónicas se agregan y su reactividad es nula. Los polímeros que presentan estas especies terminales se denominan polímeros "durmientes", puesto que su actividad puede regenerarse por diversos métodos, entre ellos un cambio en la polaridad del medio. Ejemplos de este tipo de especies existen en la polimerización aniónica de monómeros vinílicos en disolventes no polares (9). Otro tipo de asociación que lleva a la formación de polímeros "durmientes" consiste en la interacción del extremo en crecimiento con el heteroátomo del polímero ya formado. De este tipo de terminación existen abundantes ejemplos en la polimeriza

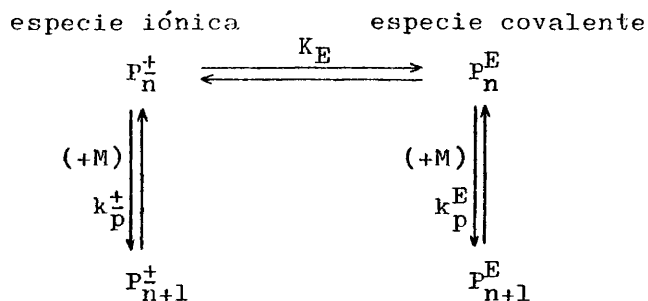
ción catiónica de heterociclos (10-12).

Así pues, la propagación en la polimerización iónica implica la existencia de una especie cargada, con su correspondiente contraión. Sin embargo, estas especies iónicas pueden existir en un gran número de formas distintas (9,13): iones libres, pares iónicos, iones triples y superiores agregados. Además, teniendo en cuenta que las reacciones de polimerización se realizan en fase líquida, las especies anteriores se pueden encontrar solvatadas por el disolvente o el propio monómero.

Las especies anteriores pueden contribuir a la propagación cada una con su constante característica, es decir, para el caso de polimerización catiónica:



Aparte de las sales de oxonio, otro grupo de catalizadores empleado en la polimerización catiónica lo constituyen los derivados de ácidos protónicos fuertes (superácidos), que proporcionan aniones capaces de formar enlaces covalentes con la macromolécula (macroésteres), que existen en equilibrio con los iones, de forma que (14):



Los valores de las constantes de propagación de los iones libres, k_p^+ , y del par iónico, k_p^+ , se ha encontrado que son aproximadamente iguales en las polimerizaciones del tetrahidrofurano y el oxepano (8,14). Además, los valores correspondientes al par iónico no dependen de la estructura del anión.

Lo contrario sucede en la polimerización aniónica. En ella, a pesar de que pueden existir sistemas en los que la velocidad de propagación mediante iones libres es menor que la de los pares iónicos, lo normal es que ocurra lo contrario, es decir, la velocidad es mucho mayor en el caso de los iones libres. Igualmente se observa una clara dependencia de la velocidad para los pares iónicos con el catión (9).

La explicación que se da es que la fuerte coordinación del disolvente y el par iónico puede conducir, en la polimerización catiónica, a un par iónico separado por disolvente, con lo cual se ha realizado previamente el trabajo eléctrico necesario para la separación del anión y el catión por lo que las velocidades de las especies libres y asociadas se hacen aproximadamente iguales

en ambos (14).

La independencia de la velocidad del par iónico con la naturaleza del anión, en la polimerización catiónica, no es realmente tal. Hay que tener en cuenta que los contraiones utilizados, son todos ellos muy voluminosos, ya que los más pequeños, como podrían ser OH^- , F^- , Cl^- , son tan nucleófilos que conducen a la terminación de la polimerización (8).

En cuanto a la velocidad de propagación de las especies covalentes o macroésteres, k_p^E , se encuentra experimentalmente que es mucho menor que la de los iones (8,14,15), debido a que la propagación de la polimerización se realiza por un mecanismo de inserción que requiere la previa ruptura de un enlace covalente.

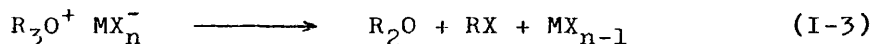
El efecto del disolvente, es decir, de la polaridad del medio, es muy acusado. En primer lugar, la constante de disociación del par iónico, K_D , es directamente proporcional a la constante dieléctrica del medio (9,13), suponiendo que la disolución es un medio continuo. Por ello, la naturaleza del disolvente desplaza en uno u otro sentido el equilibrio entre iones libres y pares iónicos (16).

Por otra parte, la polaridad del medio también afecta el valor de la constante de velocidad del par iónico. De acuerdo con la teoría de las reacciones entre iones y moléculas neutras en un dieléctrico continuo, existe una diferencia en las energías libres, debido a la diferencia de los radios, para los iones activos y el complejo activado. Ello se traduce en que la constante de propagación del par iónico disminuye al aumentar la polari-

dad del medio (14,17).

Igualmente, la constante de velocidad de las especies covalentes también se ve afectada por el disolvente, pero en sentido contrario (8). Así, mientras la velocidad de las especies iónicas decrece al aumentar la constante dieléctrica del medio, la de las especies covalentes aumenta.

En cuanto a las reacciones de terminación que pueden darse en una polimerización por apertura de ciclo, si se excluyen las causadas por impurezas, pueden clasificarse en dos tipos: reacciones del centro activo con el contraíón o reacciones con la cadena polimérica (10). Las primeras pueden evitarse utilizando un iniciador que proporcione un contraíón no nucleofílico. Así, se suelen utilizar sales de oxonio con contraíones del tipo MX_n^- . En este caso, la velocidad de la reacción de terminación



sigue el orden $\text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{SbF}_6^-$, es decir, el contraíón hexafluoroantimoniato es el más estable de la serie (10).

Por otra parte, los iones oxonio son ante todo cationes, y, en consecuencia, muy fáciles de solvatar. Si esta solvatación da lugar a iones oxonio que no tengan tensión estérica, conduce a un proceso de pseudoterminación, es decir, la carga no se destruye pero la capacidad de crecimiento o es nula, o resulta muy disminuída.

Aunque los fenómenos de solvatación complican extraordinariamente el esquema y la interpretación de los resultados cinéticos, a veces producen efectos deseables. Este es el caso de cuando la asociación se produce entre el extremo en crecimiento y un heteroátomo de la propia cadena de polímero. Se obtienen así macrociclos que pueden ser de gran interés científico.

También pueden aprovecharse los fenómenos de solvatación como secuestro de centros activos, requiriéndose entonces que el agente secuestrante no dé lugar a reacciones de terminación con la especie activa, es decir, exista un equilibrio entre las especies solvatadas y las activas.

La polimerización del oxetano y su 3,3-dimetil derivado fue estudiada por Rose (18,19), utilizando como catalizador el trifluoruro de boro. El citado autor encontró que en la cinética, además de las etapas normales de iniciación y propagación, existía una reacción de terminación debido a la cual se formaban considerables cantidades de oligómeros cíclicos, fundamentalmente tetrámeros. Posteriormente, Saegusa (20) estudió la cinética de polimerización de ambos monómeros, con el propósito de investigar el efecto que sobre la constante de propagación de la velocidad de polimerización tenía la introducción de dos sustituyentes metilo en posición 3. Así, encontró que la polimerización podía ser descrita como de carácter vivo, además de que la sustitución va acompañada de un aumento de la velocidad, lo cual parece difícilmente explicable. En relación con el oxetano, los trabajos de Worsfold (21) indican resultados distintos, pues la polimeriza---

ción de este monómero la describe en términos de la existencia - de dos tipos de iones oxonio terciarios: uno de ellos propaga la polimerización mientras que el otro está asociado con un enlace éter de la cadena de polímero, dando un extremo "vivo" pero "durmiente", el cual reacciona muy lentamente con el oxetano para regenerar la especie que propaga normalmente. Sin embargo, no existe para el DMO un estudio similar.

Por otro lado, la existencia de asociación de los iones oxonio con las cadenas de polímero no ha sido demostrada experimentalmente en el caso del oxetano, ni tampoco el efecto que sobre esta asociación tiene la introducción de los grupos metilo en la posición 3 del oxetano.

La asociación de los iones oxonio con los grupos éter de la cadena de polímero es no sólo un factor que complica la cinética sino que, desde el punto de vista sintético, elimina la posibilidad de obtener polímeros monodispersos, que son de gran interés en el estudio de las propiedades físicoquímicas, las cuales son función del peso molecular y su distribución. La síntesis de polímeros monodispersos de estos dos monómeros fue uno de los objetivos iniciales de este trabajo. Posteriormente, al observar experimentalmente las complicaciones cinéticas y las contradicciones que sobre este tema existían en la literatura, se decidió obtener información propia sobre este problema. Resulta, pues, que uno de los objetivos de este trabajo es clarificar los mecanismos de polimerización de estos sistemas, especialmente en lo que

se refiere a los fenómenos de solvatación y los factores experimentales que pueden modificarlos, lo que llevó a describir por primera vez un método que permite obtener, para estas polimerizaciones, constantes de velocidad que no son accesibles por métodos dilatométricos clásicos, y, al mismo tiempo, obtener información sobre los coeficientes de velocidad de reacciones de intercambio de solvatación.

I-2.- PARTE EXPERIMENTAL

I-2a.- Preparación de los monómeros .-

El oxetano u óxido de trimetileno (TO) se preparó siguiendo el procedimiento de Rose (18). Cuatro moles de 1,3-propodiol se trataron con cuatro moles de cloruro de acetilo, en un tubo de presión cerrado a vacío. Una vez abierto el tubo, se neutralizó con carbonato potásico y se destiló a vacío de trompa de agua, recogiendo la fracción que destila entre 50 y 100°C, la cual se trató con dos moles más de cloruro de acetilo. Después de neutralizar de nuevo, se destila en trompa de agua, recogiendo la fracción 1-acetoxy-3-cloropropano que destila entre 65 y 67°C. El rendimiento fue del 65%.

Posteriormente, el 1-acetoxy-3-cloropropano se cicló siguiendo el procedimiento de Searles (22), añadiéndolo gota a gota a una mezcla de 450 gr. de sosa, 450 gr. de potasa y 35 gr. de agua, recogiendo el destilado que se forma a partir de la mezcla de reacción sobre un baño frío.

Este destilado se pone a reflujo sobre potasa recientemente fundida, procediendo posteriormente a su destilación fraccionada. La fracción oxetano destila a 46-48°C, identificándose mediante espectro de RMN (Fig.I-1). En él se observan dos señales "a" y "b" con desplazamientos respectivos de 4,7 y 2,7 ppm. respecto a la señal del TMS. La señal "a" es triplete y la "b", quintuplete. La curva integral da la relación a/b = 2 como corresponde a la estructura:

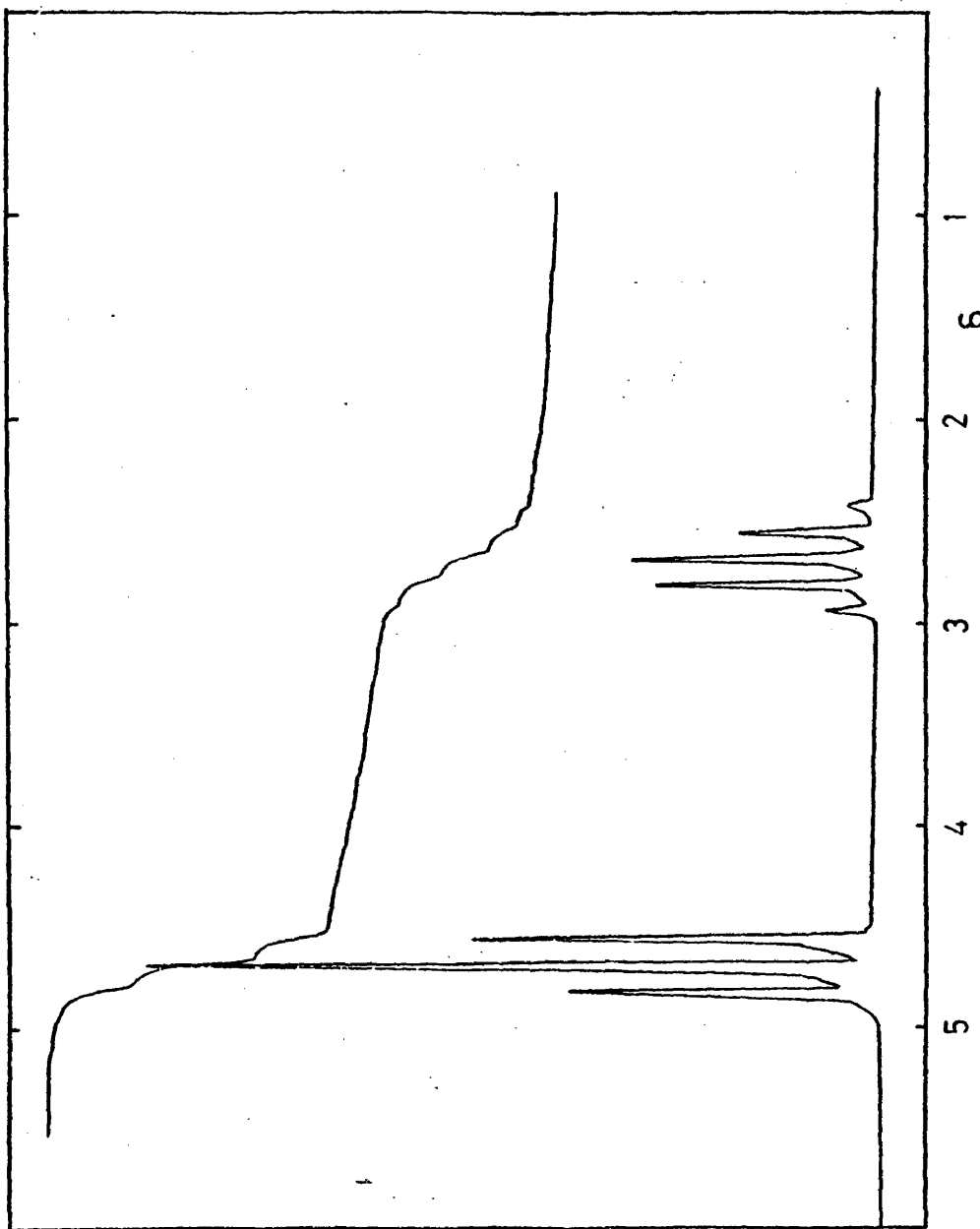
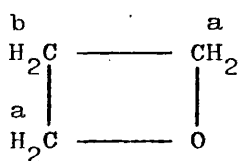


Fig I-1 : Espectro de RMN del oxetano (disolvente Cl_4C , 60 MHz, TMS)

14



El monómero así obtenido se pasa repetidas veces sobre espejos de sodio y potasio para purificarlo, y se guarda a vacío, para su posterior utilización.

La obtención del 3,3-dimetiloxetano (DMO) se realizó siguiendo el procedimiento Schmoyer y Case (23). Para ello se disolvieron 208 gr (2 moles) de neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol) en 111 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Se añade gota a gota sobre una solución a ebullición de 440 gr. de hidróxido sódico en 360 ml. de agua (sosa al 55%). El DMO destila según se va formando, junto con el agua. Las dos capas del destilado se separan mediante adición de sal y se decantan.

El DMO se seca sobre hidruro cálcico y posteriormente se destila. La temperatura de ebullición es de 79°C.

Al final se obtienen 38 gr. de DMO, que corresponden a un 22% de rendimiento sobre el total de glicol inicial (aunque no todo él se consume en la reacción, y se recupera neutralizando la solución y extrayendo con éter).

El DMO se identificó mediante un espectro de RMN (Fig.I-2). En él se obtuvieron dos señales, "a" y "b", con desplazamientos respectivos de 4,3 y 1,25 ppm. respecto a la señal del TMS. Ambas señales son singletes y la curva integral da la proporción siguiente: a/b = 4/6 como corresponde a la estructura:

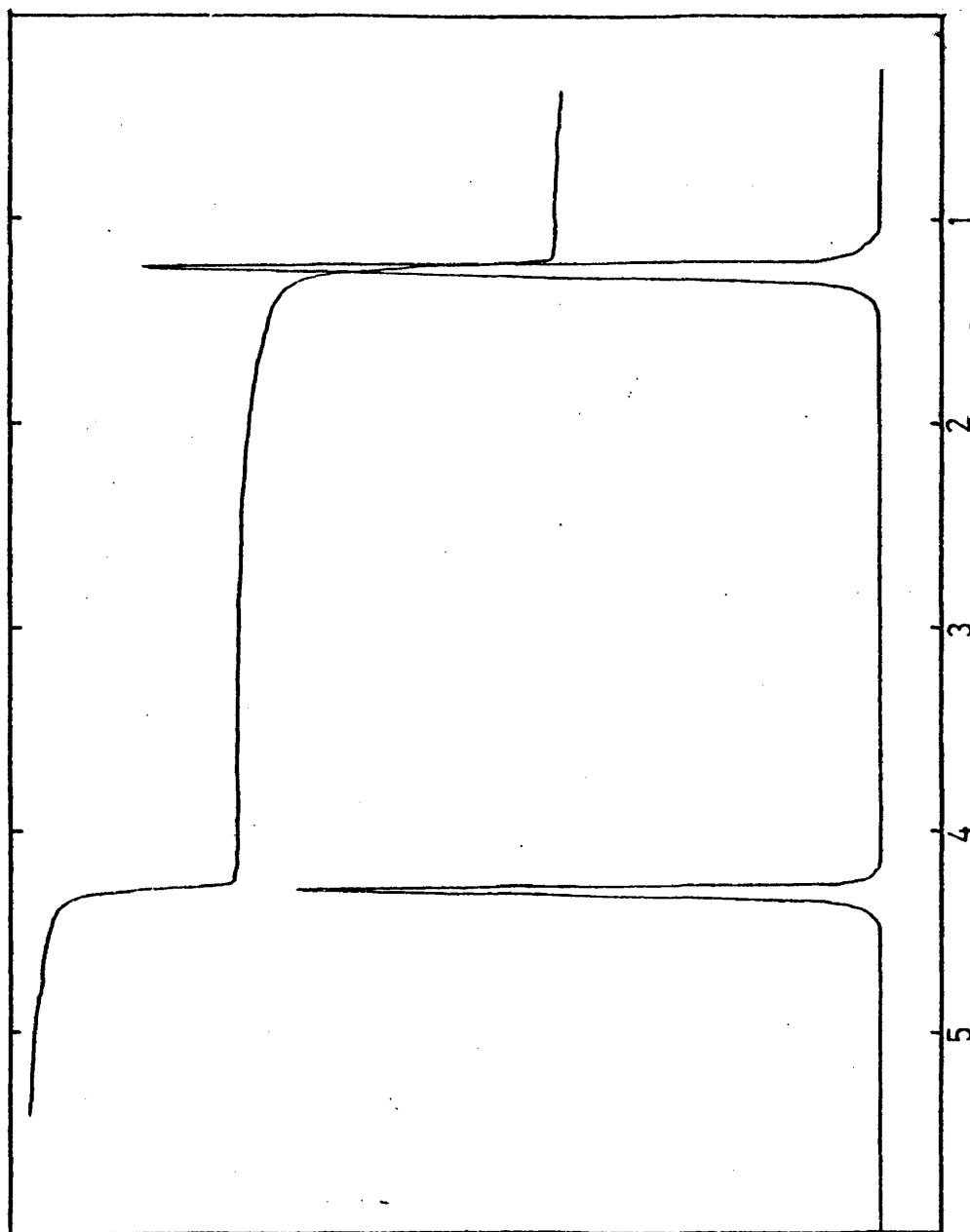
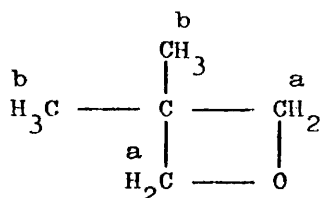


Fig. I-2 : Espectro de RMN del DMO (disolvente Cl_4C , 60 MHz, TMS)



Una vez identificado, se destiló en línea de vacío sobre sucesivos espejos de sodio, hasta que dejó de reaccionar con ellos. Posteriormente se guardó a vacío.

I-2b.- Purificación de los reactivos y disolventes

Las reacciones de polimerización iónica precisan de la ausencia total de todo tipo de sustancias que puedan destruir las especies que inician y propagan la reacción. El oxígeno es una de estas sustancias, por lo que la primera medida necesaria es llevar a cabo la polimerización en atmósfera inerte (nitrógeno, argon, helio) o bien trabajar en alto vacío.

Aparte del oxígeno atmosférico, hay que eliminar también rigurosamente las impurezas que suelen llevar los productos orgánicos (agua, peróxidos, etc.) por lo que todos los reactivos y disolventes fueron purificados.

El cloruro de metileno (Merck) se trató primeramente con ácido sulfúrico concentrado, y después se destiló a vacío sobre hidruro cálcico. Antes de su utilización se dejaba una noche sobre espejo de sodio, procediendo con cuidado para evitar explosiones en el caso de que entrara en contacto con el oxígeno del aire.

El metilciclohexano (Merck) fue purificado mediante su destilación a vacío sobre butil-litio.

El tetrahidropirano (Merck) se secó primeramente con sodio hilado y después se destiló a vacío sobre espejo de sodio.

El Freón 113 se destiló a vacío sobre hidruro cálcico.

I-2c.- Preparación del catalizador

El hexafluoroantimoniato de trietiloxonio se preparó siguiendo el procedimiento de Penczek (24). Para ello se sintetizó previamente el fluoruro de benzoílo (25), mezclando 7,5 ml de cloruro de benzoílo, 10 ml de tetrametilén sulfona (sulfolano) y un exceso de fluoruro sódico previamente deshidratado.

Se calienta la mezcla de reacción durante tres horas a 140° y después se sube la temperatura del baño a 200°. Entonces destila un líquido claro, de punto de ebullición 145°.

Posteriormente en línea de vacío, se prepara el hexafluoroantimoniato de trietiloxonio.

Para ello, se hacen reaccionar 0,15 ml. ($2,08 \cdot 10^{-3}$ moles) de pentafluoruro de antimonio con 0,24 ml de fluoruro de benzoílo - en 5 ml. de Freón 113. Se añaden después 5 ml. de éter etílico - (previamente seco sobre espejo de sodio) manteniendo la temperatura por debajo de -50°C. Así se obtiene un sólido pardo.

El catalizador sólido se lava con cloruro de metileno y se precipita con éter, hasta que queda prácticamente blanco. Entonces se disuelve en 31,5 ml. de cloruro de metileno y se guarda

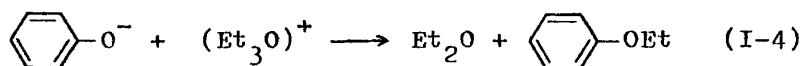
en buretas con llave de vacío para su posterior valoración y utilización.

La concentración teórica es $6,6 \cdot 10^{-2}$ moles/litro, ya que se partió de $2,08 \cdot 10^{-3}$ moles de F_5Sb .

I-2d.- Valoración del catalizador

El hexafluoroantimoniato de trietiloxonio se valoró -- con fenolato sódico disuelto en tetrahidropirano. El método se basa en la reacción del grupo oxonio con el fenolato para dar fenil-éter (26).

La reacción es la siguiente:



Las concentraciones de fenolato y fenil-éter fueron determinadas en un Espectrofotómetro Perkin Elmer 402, teniendo en cuenta que el grupo fenil-éter presenta un coeficiente de extinción molar de $1,93 \cdot 10^3$ l/mol.cm a 288 milimicras (26).

Así pues, se mezcló a vacío un mililitro de solución de catalizador con 5 ml. de solución de fenolato sódico en tetrahidropirano, de concentración conocida. Se dejó reaccionar durante varias horas, al cabo de las cuales se extrajo el fenil éter con cloruro de metileno y el fenolato sobrante con sosa 1N, realizándose después el espectro de UV de cada una de las dos fases.

I-2e.- Polimerización

Las reacciones de polimerización fueron seguidas por -- métodos dilatométricos (27,28). Los dilatómetros se cerraron a vacío y se colocaron en baños termostatizados a la temperatura

deseada. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en disolución - de cloruro de metileno o metilciclohexano, a 8°C para el DMO y - entre -6,6 y 25°C para el TO. Se terminaron con una mezcla de metanol-metilato sódico o con fenolato sódico cuando se pretendía valorar los centros activos.

I-2f.- Determinación de la concentración de centros activos

Se realizó en forma análoga a la variación del catalizador, mediante la valoración espectrofotométrica del fenil-éter resultante al terminar la polimerización (a diversos tiempos) con fenolato sódico. Para ello, el polímero se disolvió en cloruro - de metileno y se lavó repetidas veces con sosa para conseguir se parar el fenolato sobrante y el fenil-éter que pudiera provenir del catalizador.

I-2g.- Viscosimetría en vacío

Los tiempos de flujo de la disolución activa y la terminada mediante una pequeña adición de trietilamina, se determinaron en un viscosímetro como el de la figura I-3. El aparato se conectó a la línea de alto vacío por A, se destilaron a la bureta B el monómero y el disolvente, y se cerró a vacío, por el estrangulamiento C. Previamente se habían soldado las ampollas D y E, conteniendo la disolución de catalizador y la trietilamina. Mediante la rotura de la ampolla del catalizador se comenzó la - polimerización y, al día siguiente, cuando se creyó alcanzado el equilibrio termodinámico, se midió el tiempo de flujo de la solución polimérica, previamente filtrada por la placa P, entre los dos enrases 1 y 2, a través del capilar F.

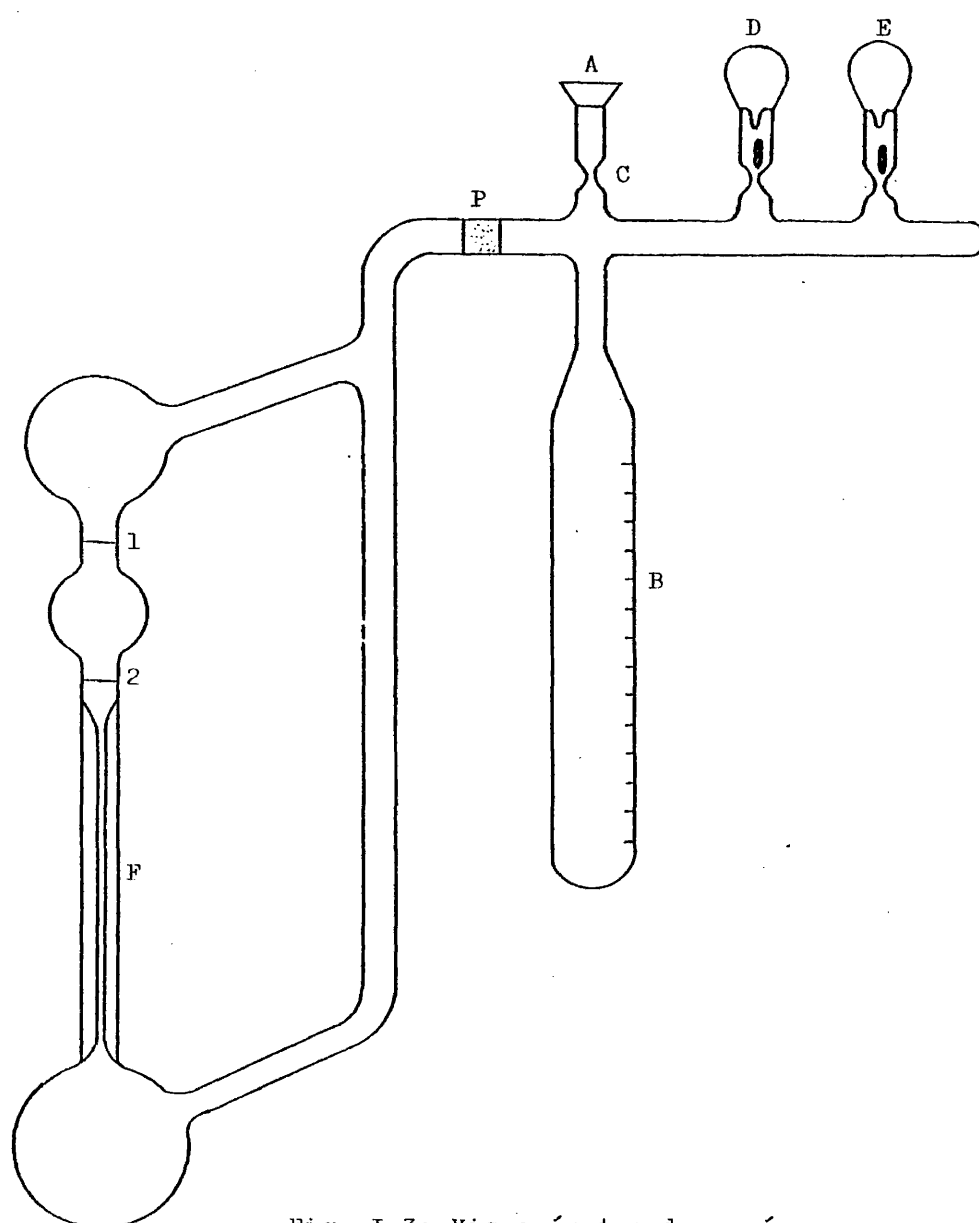


Fig. I-3: Viscosímetro de vacío

Posteriormente, se terminó la reacción con la trietilamina y se midió igualmente el tiempo de flujo. En todos los casos el viscosímetro estaba introducido en un baño termostatzado a la temperatura de 25°C.

I-3.- RESULTADOS Y DISCUSION

I-3a.- Polimerización del oxetano.-

Han sido realizados diversos estudios sobre la polimerización catiónica del oxetano (18-21,29). Existen en ellos considerables discrepancias en la magnitud de las constantes de velocidad, que, al menos en parte, podrían tener su origen en la estabilidad del contraión. A fin de minimizar este tipo de terminación, en el presente trabajo se empleó hexafluoroantimoniato de trietiloxonio como catalizador, ya que el contraión SbF_6^- es uno de los más estables (10).

Así pues, se realizaron una serie de experimentos cinéticos de la polimerización del oxetano con el citado catalizador, en las condiciones de la tabla I-1. La conversión se siguió por dilatometría, y su variación con el tiempo puede verse en la figura I-4. Si la reacción de propagación fuera de primer orden respecto a la concentración de monómero se ha de cumplir:

$$\ln (M)_0/(M) = k_p (P^+) t \quad (I-5)$$

La simple representación en el presente caso de $\ln (M)_0/(M)$ frente al tiempo (figura I-5) no ajusta los datos experimentales a una recta. Es de pensar, por tanto, que la concentración de centros activos a lo largo de la polimerización no es constante. Para comprobar este punto se realizaron una serie de valoraciones de centros activos en una polimerización a diversos tiempos,

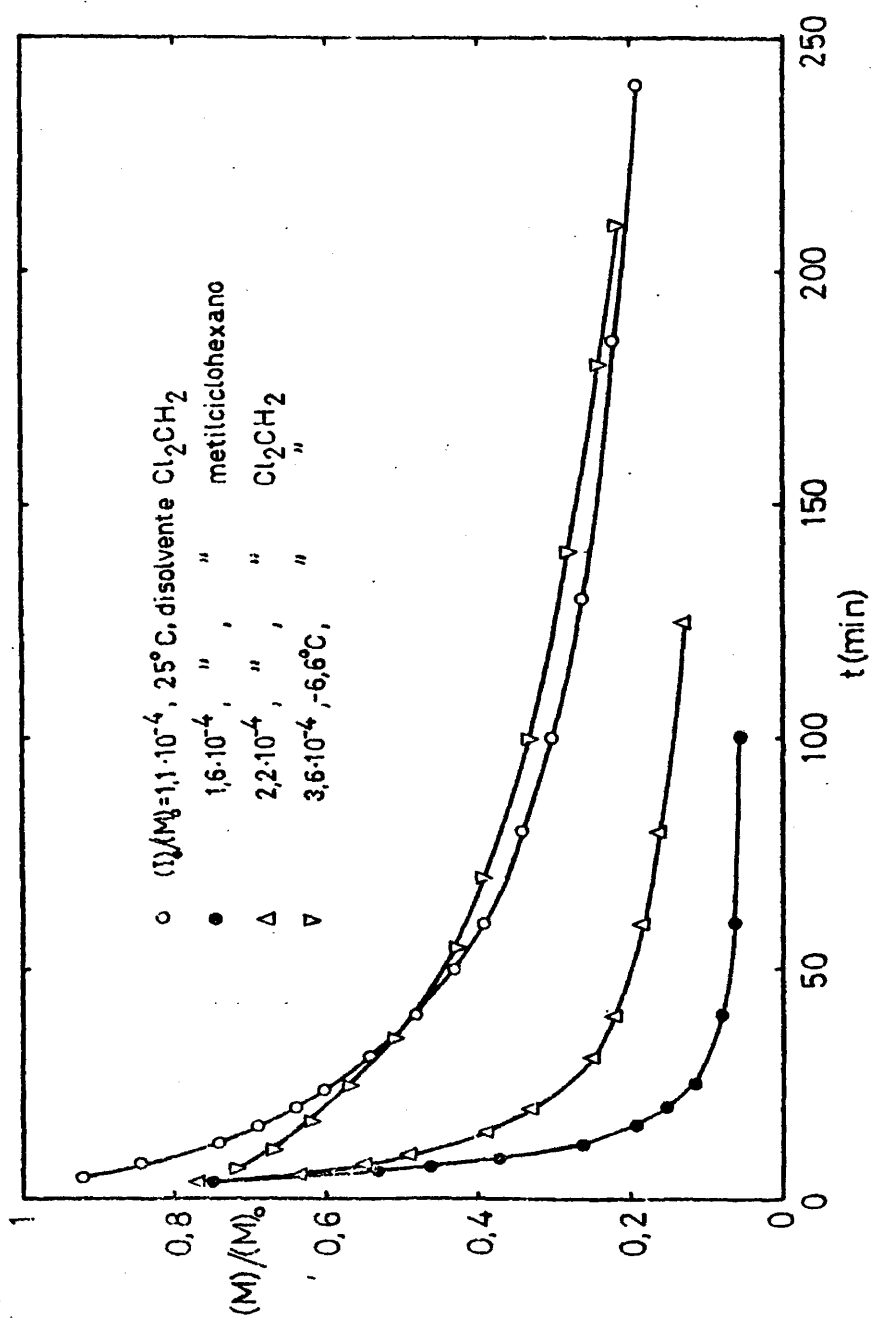


Fig. I-4 : Conversions dilatométricas en la polimerización del oxetano

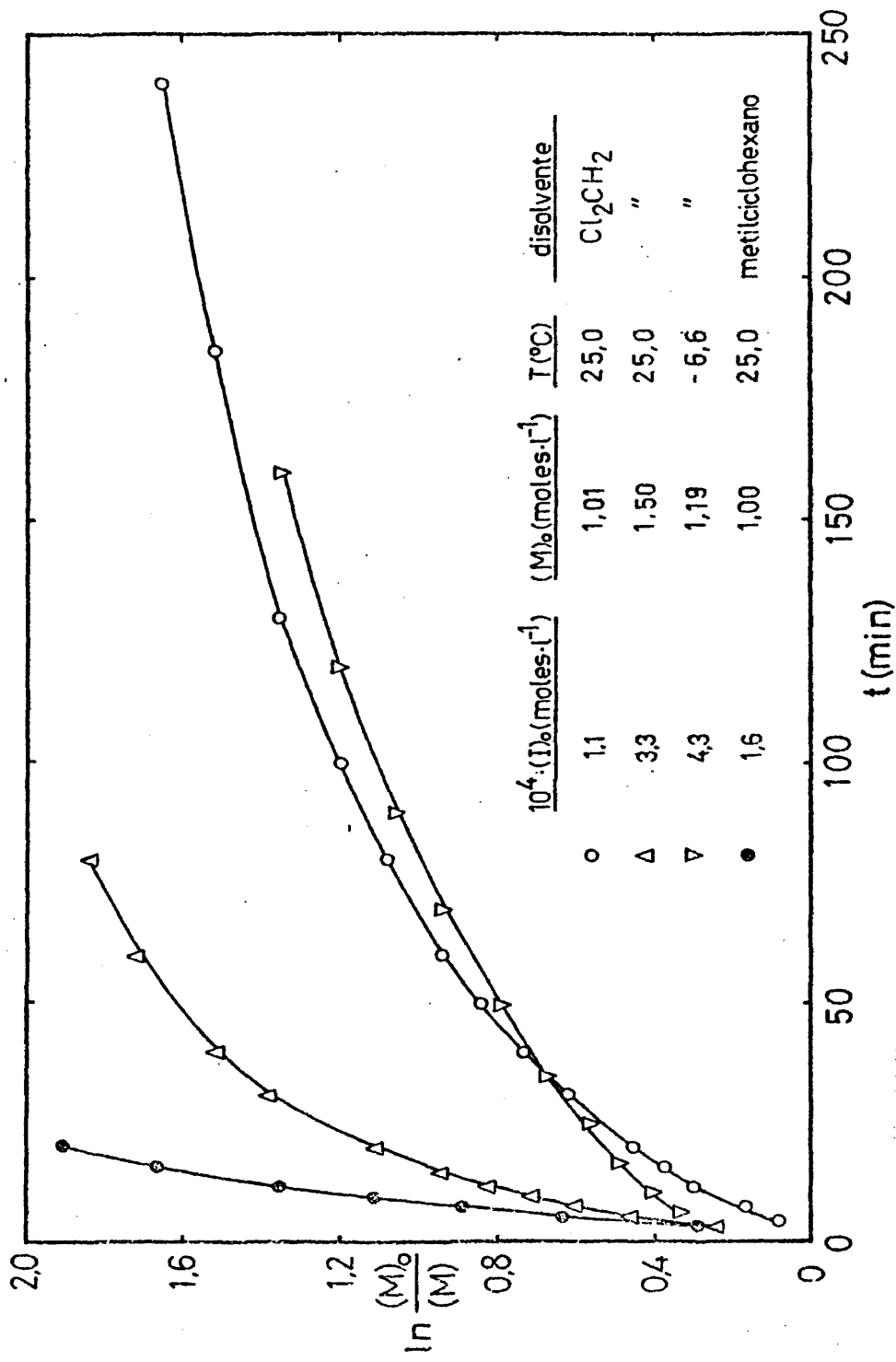


Fig. I-5 : Curvas cinéticas en la polimerización del oxetano

TABLA I-1

Polimerización del oxetano en cloruro de metileno

<u>Experiencia</u>	$10^4(I)_0$ <u>(mol/l)</u>	$(M)_0$ <u>(mol/l)</u>	% <u>conversión</u>	<u>T(°C)</u>	<u>tiempo</u> <u>(días)</u>
T1	1,1	1,01	90	25,0	2
T2	3,3	1,50	92	25,0	2
T3	4,9	1,36	93	25,0	2
T4	4,3	1,19	93	-6,6	2
T5	10,1	1,33	99	2,7	1
T6 ^{&}	1,6	1,00	95 ^{&}	25,0	1

[&] Disolvente metilciclohexano

en condiciones semejantes a las de la experiencia T1. La valoración espectrofotométrica, según el método de Saegusa (26), condujo a los resultados de la figura I-6, que indican que la concentración de centros activos se mantiene constante por lo menos a partir del 20% de conversión. Por tanto, esta no es la razón de la no linealidad de $\ln (M)_0/(M)$.

Estos resultados son distintos a los encontrados por Saegusa (20), el cual trabaja a muy bajas temperaturas, únicamente a las cuales tiene constancia en los centros activos, ya que utiliza como contraión el F_4B^- , que es de los más inestables (30). La utilización en el presente trabajo de F_6Sb^- como contraión permite trabajar a más altas temperaturas, sin que existan procesos de desactivación entre el anión y el catión.

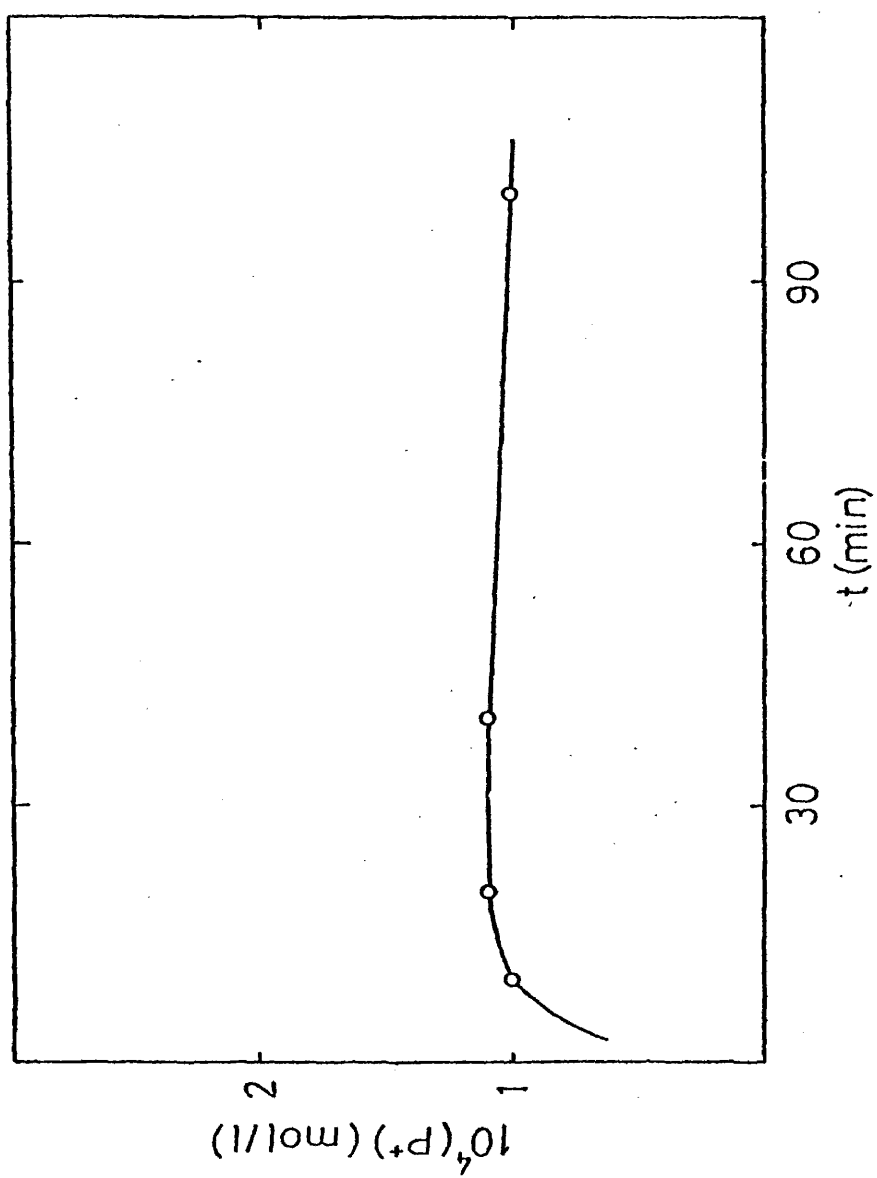


Fig I-6 : Valoración de centros activos en la polimerización del oxetano (Experiencia T1)

No obstante, llama la atención que, contrariamente a los resultados presentes, los de Saegusa reflejan una dependencia lineal de $\ln (M)_0 / (M)$ con el tiempo. En cambio, los resultados que aquí se reportan, sí coinciden con los de Worsfold (21) cuando éste utiliza hexafluorofosfato de trietiloxonio. No así con los obtenidos a partir de hexafluorofosfato de trifenil metilo. Con este iniciador, Worsfold reporta que existen dos periodos en la velocidad de desaparición del monómero: uno inicial, rápido, y otro posterior, más lento, que supone debido a la desactivación de los centros activos por asociación. A partir de las velocidades iniciales, medidas por calorimetría adiabática, el mencionado autor deduce una k_p de $9,3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a -30°C .

El fenómeno de asociación reportado por Worsfold, realmente no ha sido demostrado, en este sistema, de forma experimental. Parece pues importante, dada su influencia en la cinética de esta polimerización, aportar alguna prueba experimental de su existencia. En principio, la asociación es detectable por tres métodos: 1) espectroscopía de RMN, que se ha aplicado al caso del 3,3-dimetil tietano, en donde son claramente diferenciables las señales de los CH_2 vecinos a un ión sulfonio perteneciente a un ciclo del que pertenece a una cadena ramificada, 2) métodos viscosimétricos, o en general, cualquier método que mida una propiedad física relacionada con la variación que en el peso molecular se produce cuando se destruyen los centros activos (27,31), 3) métodos cinéticos (11) en los que en las expresiones cinéticas aparecen, además de la usual con la concentración de monóme-

ro, dependencias de la velocidad con la concentración de polímero formado. Experimentalmente los dos últimos métodos son los -- que resultan más asequibles, por lo que son los que se utilizan en este trabajo.

La asociación del ión oxonio en crecimiento con un oxígeno de una cadena puede ser una reacción inter- o intramolecular. En el primer caso conducirá a la formación de un macrociclo, cuya -- máxima extensión se producirá cuando el extremo activo terminal reaccione con el primer oxígeno de la cadena. Es concebible pues la existencia de ciclos de numerosos tamaños (32). Este tipo de terminación, al ser unimolecular, no sería función de la concentración de polímero presente en el medio de reacción.

El caso más general de terminación intramolecular será el -- que conduce a macromoléculas de la forma:



Puesto que el macrociclo es de suponer que no tenga superior tensión estérica que la que tiene el polímero lineal, en la reacción de terminación la probabilidad de formación de dos moléculas, una lineal y otra cíclica, es la mitad que la de formación de una única molécula lineal, debido a la existencia de un sólo carbono en alfa respecto al oxonio que es exocíclico frente a -- dos endocíclicos. Puesto que las viscosidades intrínsecas de los ciclos y polímeros lineales cumplen la relación (33-36):

$$[\eta]_{\text{ciclo}} = 0,5 [\eta]_{\text{cadena abierta}} \quad (\text{I-7})$$

el resultado es que se produciría un apreciable aumento en la viscosidad de la disolución terminada con relación a la del polímero vivo, en el caso de que la asociación fuera intramolecular.

En cuanto a la asociación intermolecular, cinéticamente se-
ra observable, dado que es una reacción bimolecular. Además, las viscosidades de la disolución activa y terminada serán muy diferentes, puesto que la reacción de terminación implica la fragmentación de la macromolécula por el punto de asociación. La consiguiente disminución del peso molecular provocará que la solución de polímero vivo tenga viscosidad mucho mayor que el terminado.

Es evidente, pues, que las medidas de viscosidad pueden resultar un método muy adecuado para la detección del fenómeno de asociación.

Así pues, el tiempo de flujo a través de un capilar antes y después de la terminación debe reflejar este hecho. Por tanto, se realizó un experimento en el que se determinaron los tiempos de flujo en un viscosímetro en vacío del polímero activo y del terminado mediante la adición de trietilamina. Las condiciones de partida fueron $(I)_0 = 6,6 \cdot 10^{-4}$ moles/l, $(M)_0 = 1,5$ moles/l. Los tiempos obtenidos, una vez que se creyó alcanzado el equilibrio termodinámico, están reflejados en la tabla I-2. Se observa que la disminución en el tiempo de flujo del polímero terminado es considerable (de un 35%), evidencia de que existe asociación intermolecular de los centros activos con las cadenas de políme-

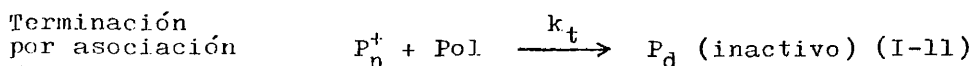
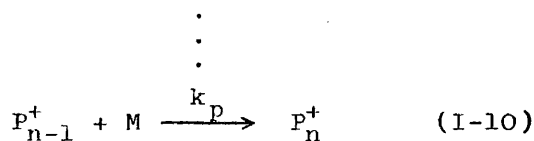
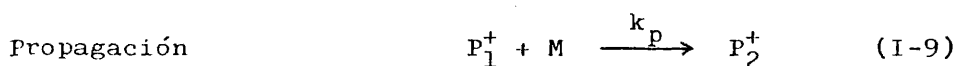
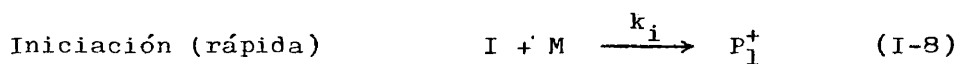
TABLA I-2

Viscosimetría en vacío del polioxetano

	<u>tiempo de flujo (seg)</u>
Disolvente (cloruro de metileno)	53
Polímero sin terminar	761
Polímero terminado	499

ro. Esta es la primera vez que se ha verificado experimentalmente en este sistema tal tipo de asociación.

Con estos datos experimentales, el esquema cinético es previsible que sea similar al propuesto por Penczek para el 3,3-bisclorometil oxetano (11), es decir, constará de una iniciación -- (que en el presente caso es relativamente rápida), de una propagación y de una terminación por asociación de los centros activos con las cadenas de polímero. Por tanto, el esquema es el siguiente:



Teniendo en cuenta que prácticamente todo el monómero se consume en la etapa de propagación, la velocidad de polimerización vendrá dada por:

$$- d(M)/dt = k_p (P^+) (M) \quad (I-12)$$

mientras que la iniciación viene dada por:

$$- d(I)/dt = k_i (I) (M) \quad (I-13)$$

ecuación que integrada se convierte en:

$$\ln (I)_0/(I) = k_i \int_0^t (M) dt \quad (I-14)$$

En todo momento ha de cumplirse:

$$(I)_0 = (I) + (P^+) + (P_d) \quad (I-15)$$

es decir, la suma de la concentración de catalizador que aún queda como tal más la concentración de centros activos más la concentración de centros que se han desactivado ha de ser igual a la concentración inicial de catalizador.

La formación de polímero inactivo se puede expresar como:

$$d(P_d)/dt = k_t (P^+) [(M)_0 - (M)] \quad (I-16)$$

ya que $(M)_0 - (M)$ es la concentración de polímero.

De las ecuaciones (I-12) y (I-16) se sigue:

$$-d(P_d) = \frac{k_t}{k_p} \frac{(M)_o - (M)}{(M)} dM \quad (I-17)$$

cuya integración conduce a:

$$(P_d) = \frac{k_t}{k_p} \left[(M)_o \ln \frac{(M)_o}{(M)} - (M)_o + (M) \right] \quad (I-18)$$

ya que (P_d) inicial vale cero.

En la ecuación (I-15) pueden sustituirse los valores de (I) deducidos de (I-14) y de (P_d) según (I-18), con lo que es posible obtener el valor de (P^+) y la ecuación de velocidad puede ponerse en la forma:

$$\begin{aligned} -d \ln(M)/dt = k_p (I)_o \left\{ 1 - \exp \left[-k_i \int_0^t (M) dt \right] \right\} - \\ - k_t \left[(M)_o \ln \frac{(M)_o}{(M)} - (M)_o + (M) \right] \end{aligned} \quad (I-19)$$

Esta ecuación se simplifica al ser la iniciación relativamente rápida, por lo que la exponencial tiende a cero. Así pues, la ecuación final de velocidad puede expresarse en la forma:

$$\begin{aligned} d \ln \left[(M)_o / (M) \right] / dt = k_p (I)_o / (M)_o - k_t \left[\ln (M)_o / (M) - \right. \\ \left. - 1 + (M) / (M)_o \right] \end{aligned} \quad (I-20)$$

La representación de la ecuación (I-20) para los experimentos de polimerización del oxetano conduce a líneas rectas (figura I-7) de cuya pendiente y ordenada en el origen pueden deducirse, respectivamente, los valores de k_t y k_p . Los resultados así obtenidos pueden verse en las tablas I-3 y I-4, junto con los correspondientes valores de las energías de activación, en cloruro de metileno, obtenidos a partir de la representación de la ecuación de Arrhenius (Fig. I-8).

TABLA I-3

Parámetros de la propagación del oxetano

disolvente	k_p (1/mol s)			E_p (Kcal/mol)
	25°	2,7°	-6,6°	
Cloruro de metileno	3,1	0,67	0,43	10,1
Metilciclohexano	18,7	-	-	-

TABLA I-4

Parámetros de la terminación por asociación en el oxetano

disolvente	$10^4 k_t$ (1/mol s)			E_t (Kcal/mol)
	25°	2,7°	-6,6°	
Cloruro de metileno	5,8	1,5	1,1	8,4
Metilciclohexano	15,0	-	-	-

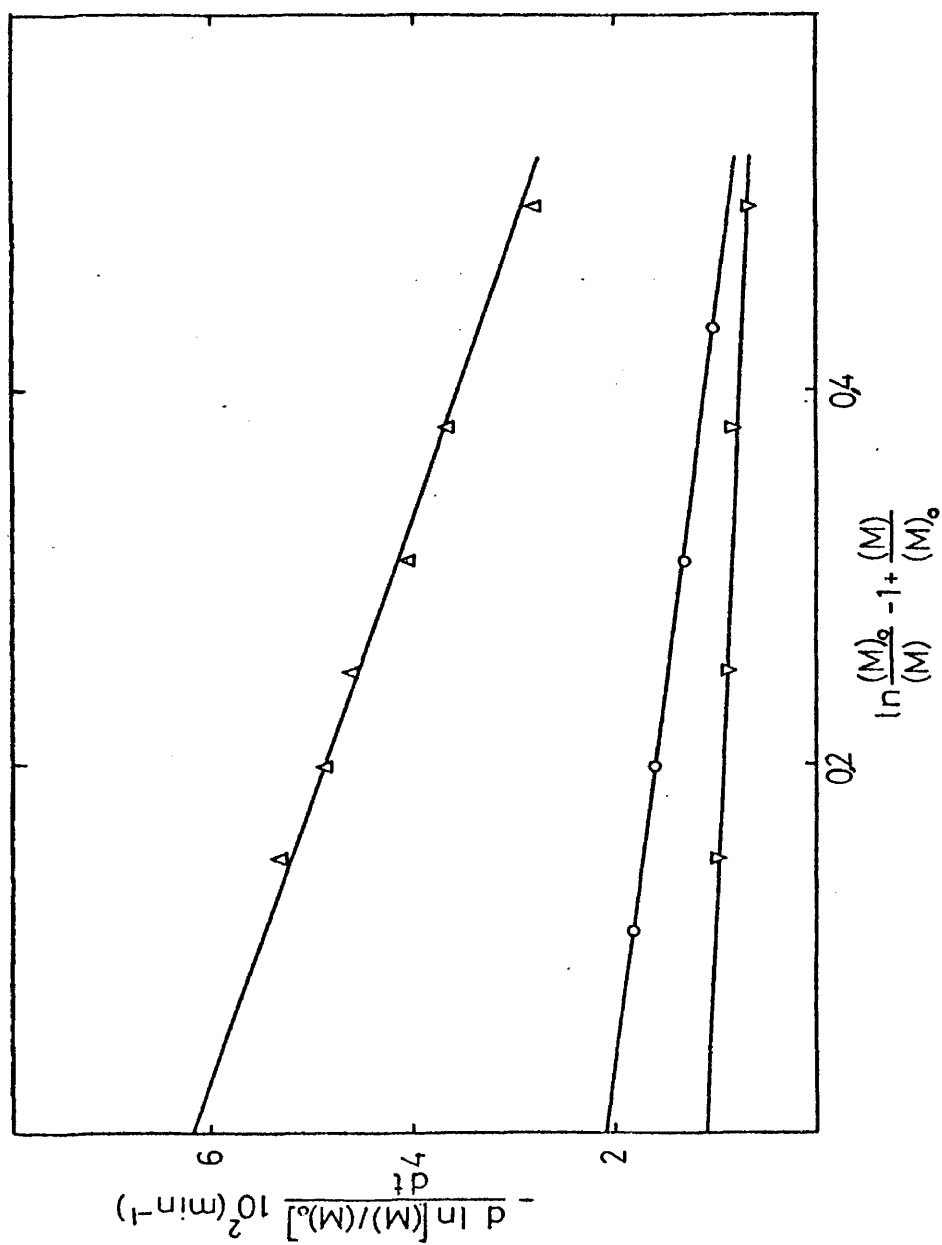


Fig : I-7 : Représentation de la équación I-20 para la polimerización del oxetano (Experiencia : ○ T1, Δ T2, ▽ T4)

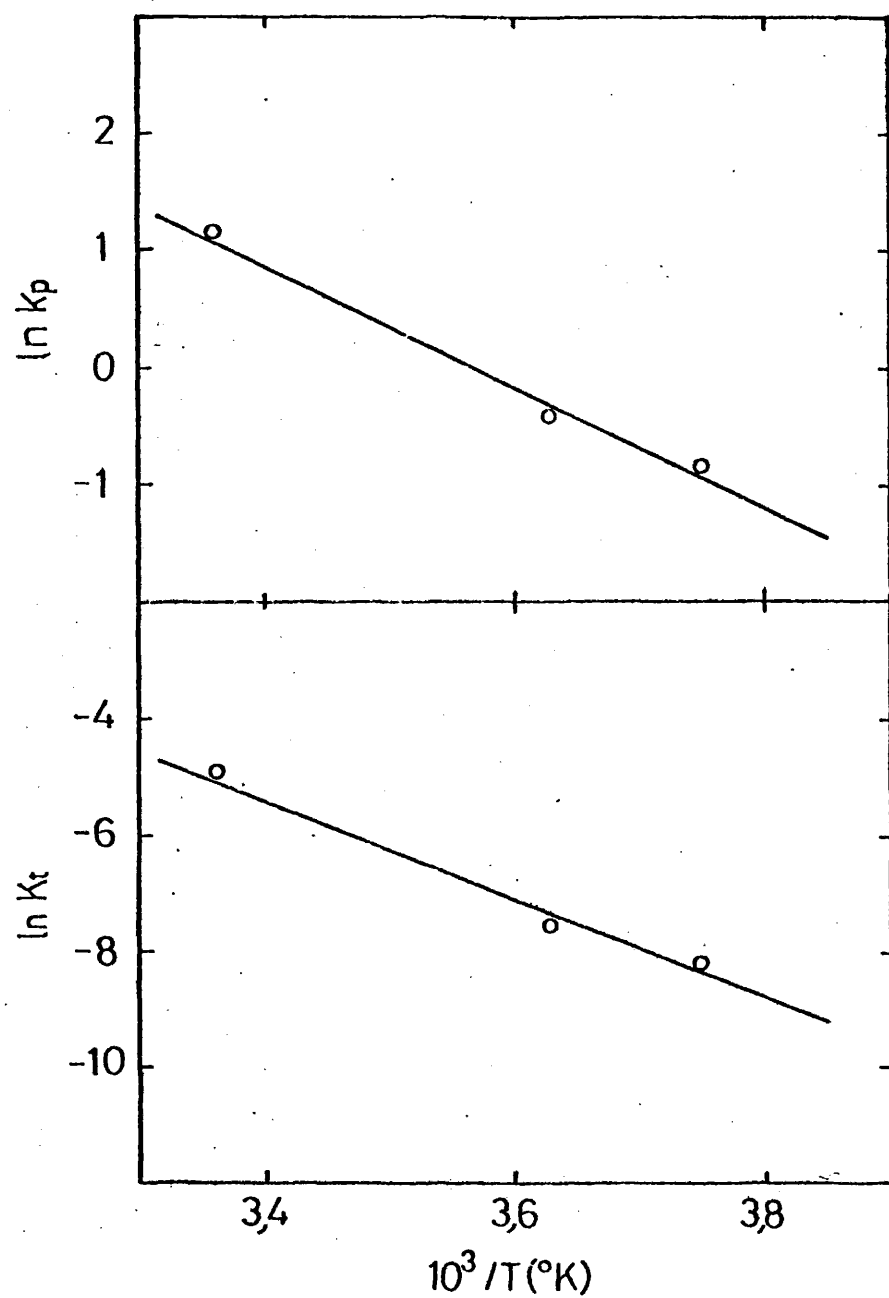


Fig. I-8 - Representación de la ecuación de Arrhenius para la polimerización del oxetano en cloruro de metileno

Las constantes de velocidad obtenidas en este trabajo son - unas tres veces superiores a las reportadas por Saegusa (20) pero notablemente inferiores a los valores dados por Worsfold (21) deducidas a partir de velocidades iniciales. Aunque los valores de este autor probablemente son sólo aproximados, la discrepancia parece señalar que en el esquema cinético adoptado en este - trabajo no se ha tenido en cuenta algún proceso elemental y las velocidades experimentales aquí determinadas son notablemente inferiores a las reales.

En el esquema cinético anteriormente expuesto no se ha tenido en cuenta el proceso de formación de ciclos de pequeño tamaño (trímeros, tetrameros,...). Las proporciones de estos ciclos respecto a la de polímero son principalmente función de la temperatura y del tipo de iniciador: parece ser que el valor más alto - lo da el contraión BF_4^- , con el cual se obtiene (29) alrededor de un 35% de oligómeros, mientras que el SbF_6^- da un valor diez veces inferior.

La formación de estos oligómeros cíclicos parece que ocurre sólo en las primeras etapas de la polimerización y su efecto sobre la cinética es, en primer lugar, la disminución de los centros activos que conducen a la polimerización. En este sentido, la valoración de los iones oxonio al final de la polimerización puede resultar inexacta. El segundo efecto, quizá el más importante, es que estos oligómeros no actúan sólo de una forma pasiva, es decir, no son unos meros diluyentes presentes en el medio de reacción, sino que, debido a que sus átomos de oxígeno

son, probablemente, más básicos que los de la cadena lineal, su participación en los fenómenos de asociación puede resultar superior a la que es previsible en el caso de considerar sólo su pequeña concentración.

Para una mejor comprensión de la influencia de los oligómeros en la cinética, resulta conveniente analizar antes los datos experimentales realizados con el DMO para, a partir de estos resultados, realizar algunas consideraciones sobre los probables efectos de la solvatación por estos oligómeros cíclicos sobre la constante de velocidad observada.

I-3b.- Polimerización del 3,3-dimetil oxetano.-

Existen en la bibliografía algunos estudios (18-20,37,38) sobre la polimerización del DMO y la formación de oligómeros cíclicos en ella. Se ha encontrado que su polimerización es bastante rápida, dándose unos valores de su constante de velocidad muy superiores a los del caso del oxetano (20). Por otra parte, la formación de oligómeros cíclicos es del mismo orden de magnitud en la polimerización de ambos monómeros.

Resulta extraño que la constante de velocidad de la propagación del DMO reportada por Saegusa sea superior a la del oxetano si se tiene en cuenta que, según se ha discutido en la introducción del presente capítulo, la tensión del ciclo de DMO es menor que en el caso del oxetano, debido a la sustitución de los dos grupos metilo en el mismo carbono. Sin embargo, de los estudios

citados se deduce que, si bien dicha sustitución no provoca diferencias esenciales en la formación de oligómeros, sí lo hace en la velocidad de polimerización, la cual transcurre mucho más lentamente en el caso del oxetano, debiendo existir en su cinética de polimerización algún factor que no interviene en la del DMO. Cabe esperar que este factor consista en que los sustituyentes laterales afecten a la posibilidad de asociación de los centros activos con los grupos éter de la cadena de polímero. Es por ello que se abordó el estudio de la cinética de polimerización del DMO para compararla con la del oxetano.

Así pues, se realizaron primeramente dos experimentos de polimerización del DMO en cloruro de metileno, utilizando como catalizador hexafluoroantimoniato de trietiloxonio. En el primero de ellos, las concentraciones iniciales de monómero y catalizador fueron, respectivamente, 0,64 y $1,2 \cdot 10^{-3}$ moles/l. La polimerización ocurrió en el tiempo de mezcla y llenado del dilatómetro. En un segundo experimento, se redujo la concentración de catalizador a la mitad, pero tampoco pudo seguirse dilatométricamente la polimerización.

Por tanto, teniendo en cuenta que el tiempo de vida medio no es superior a cinco minutos, el valor de la constante de velocidad deducido de la ecuación:

$$k_p = \frac{0,69}{t_{\frac{1}{2}} (I)_0} \quad (I-21)$$

resulta tener un valor de al menos 4 l/mol seg. Es decir, com

parando estos resultados experimentales con los del oxetano, se aprecia un enorme incremento en la velocidad de polimerización, muy superior al que podría ser deducido de los respectivos coeficientes de velocidad.

La explicación más inmediata sería que el efecto que sobre la cinética de polimerización del oxetano tiene la asociación de los centros activos, en el caso del DMO no tiene relevancia. Por tanto, se consideró necesario realizar unas medidas experimentales de viscosidad de las disoluciones activas y terminadas, similares a las anteriormente reseñadas para el caso del oxetano.

Para ello, se realizó un experimento en el cual las concentraciones iniciales de monómero y catalizador fueron, respectivamente, 0,57 y $1,4 \cdot 10^{-4}$ moles/l. Al día siguiente, cuando se -- creyó alcanzado el equilibrio termodinámico, en un baño termosta- tizado a 25°C, se midieron los tiempos de flujo de la disolución activa y de la terminada mediante una pequeña adición de trietil amina. En la tabla I-5 puede observarse que los tiempos de flujo de ambas disoluciones son prácticamente iguales, dentro del --- error experimental. En vista de lo citado anteriormente, esto se interpreta como que los iones oxonio en crecimiento no están asociados ni inter- ni intramolecularmente, en proporción significativa. Teniendo en cuenta que la velocidad es función tanto de la k_p como del número de centros que propagan, esto explica que, al ser la concentración efectiva de dichos centros igual a la nominal y, por tanto, muy superior a la que existe en el caso de las polimerizaciones del oxetano, la velocidad de polimerización del

TABLA I-5

Viscosimetría en vacío del PDMO

	<u>tiempo de flujo (seg)</u>
Disolvente (cloruro de metileno)	53
Polímero sin terminar	780
Polímero terminado	770

DMO, sin necesidad de tener mayor coeficiente de velocidad, resulta mucho mayor que la de aquél.

I-3c.- Fenómenos de asociación en la polimerización del
3,3-dimetil oxetano.-

Independientemente del efecto que sobre la constante de velocidad tenga la sustitución de dos hidrógenos por los grupos metilo, esta sustitución en el polímero inhabilita a este para participar en las reacciones de asociación, debido al impedimento estérico.

Anteriormente se ha citado el efecto que el disolvente juega en una reacción que se verifica entre una molécula neutra y un ión. Este efecto, aunque apreciable, no pasa de duplicar los coeficientes de velocidad cuando la constante dieléctrica del medio se multiplica por tres (14). Sin embargo, es de suponer que fenómenos específicos de solvatación con la utilización de pequeñas cantidades de agente solvatante, que apenas hacen variar la

constante dieléctrica del medio, tengan una marcada influencia sobre las velocidades de polimerización, como se ha visto anteriormente.

Teniendo en cuenta que en la polimerización catiónica la entidad que propaga posee una carga formal positiva, la introducción de un agente solvatante conlleva la solvatación de la entidad en crecimiento, inhabilitándola para la adición de monómero. Es de suponer que un macrocación, puesto en presencia de dos agentes solvatantes, uno de ellos el monómero, se asocie a uno o a otro en función de la basicidad de ambos. El resultado final con relación a la velocidad es que si existe solvatación por otra especie distinta al monómero habrá una disminución de esta velocidad. Un ejemplo de lo anterior se ha reseñado en la polimerización del oxetano, donde la solvatación de los centros activos se realizaba por las cadenas de polímero.

Este fenómeno de solvatación, que en el caso del oxetano es indeseable, puede tener aplicaciones cinéticas interesantes. Para ello se requiere que el fenómeno de solvatación sea reversible, es decir, no conduzca a la destrucción de los centros activos ni conlleve el cambio estructural de la molécula de agente solvatante. Diversos sistemas cumplen estos requisitos, uno de los cuales es el tetrahidropirano (THP). Este es un éter cíclico de seis eslabones que tanto desde un punto de vista termodinámico como experimental no polimeriza (39).

En principio cabe pensar que la adición de THP a una polimerización del DMO hará que parte de los iones oxonio existentes estén incluidos en un ciclo terminal de THP y otros, de DMO. Los primeros serán incapaces de polimerizar siendo únicamente útiles

para la polimerización aquellos que poseen el ciclo terminal de DMO. En resumen, la velocidad de polimerización se verá disminuida en función de la proporción de iones oxonio incluidos en ciclos de THP. Resultará, pues, que sistemas que polimerizan a gran velocidad y no son medibles por dilatometría, pueden, mediante este fenómeno de solvatación, traerse a una escala de tiempos adecuada para las técnicas dilatómetricas.

Es previsible que las constantes de velocidad aparentes sean función de la concentración de THP y, mediante el análisis cinético adecuado, se puedan obtener por extrapolación las constantes absolutas de velocidad. Con este propósito se realizaron una serie de polimerizaciones del DMO, en presencia de distintas concentraciones de THP. Las condiciones pueden verse en la tabla I-6. En todas las experiencias, la conversión fue total. Las conversiones pudieron seguirse dilatómetricamente, pues la presencia del THP reduce considerablemente la velocidad de polimerización. La variación de la conversión frente al tiempo se ha representado en la figura I-9. En ella se observa que la velocidad de polimerización es función de la concentración de THP, aparte de la normal dependencia con la concentración de catalizador. Por otra parte, la representación de $\ln(M)_0/(M)$ frente al tiempo (Figura I-10) no ajusta los datos experimentales a líneas rectas, lo que indica que la concentración de los centros que propagan no es constante a lo largo de la polimerización o bien que la reacción de propagación no es de primer orden respecto a la concentración de monómero.

44

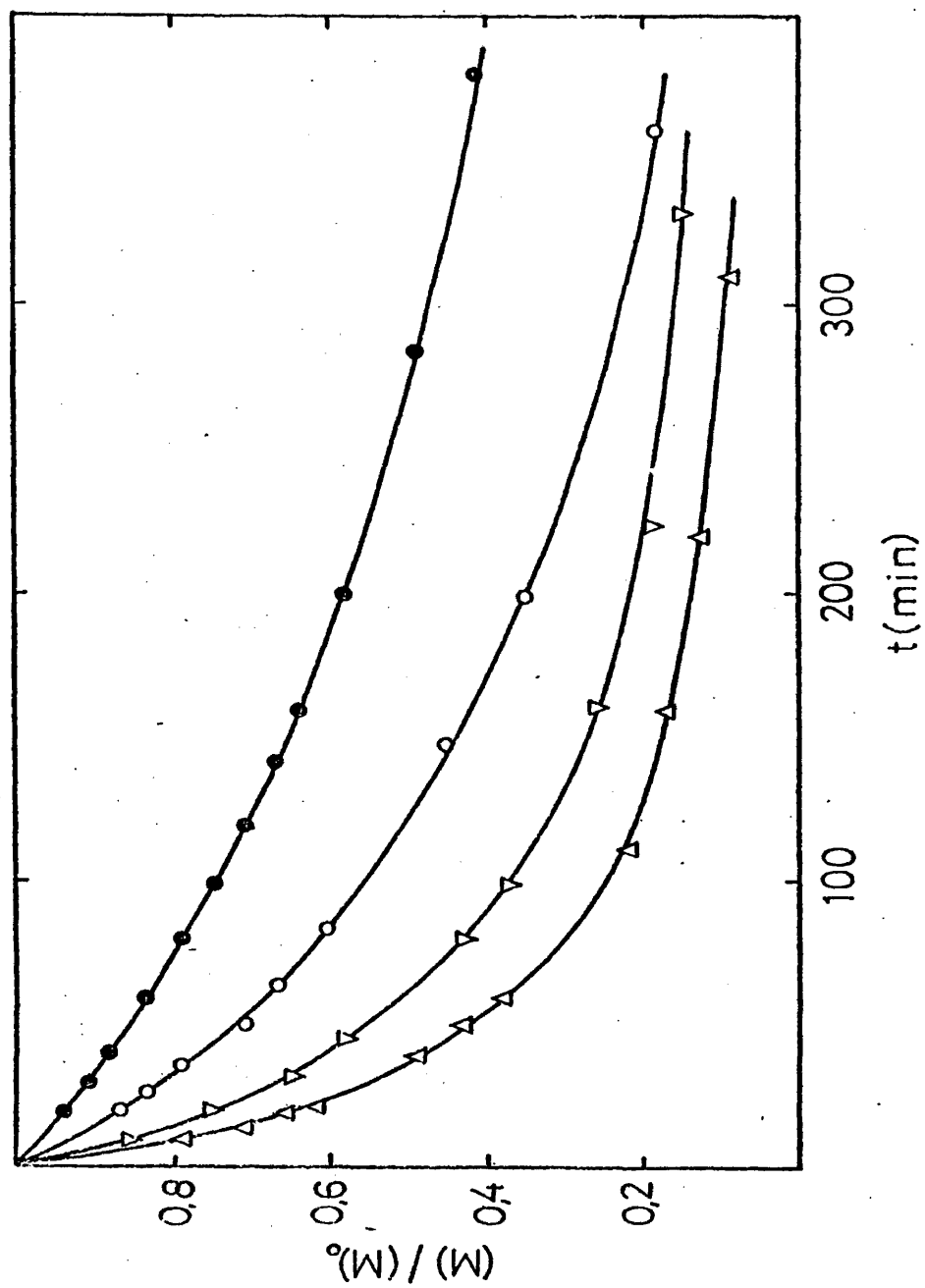


Fig. I-9 : Conversions dilatométricas en la polimerización del DMO en presencia de THP (Experiencia: ● D1, ▽ D2, △ D3, ○ D5)

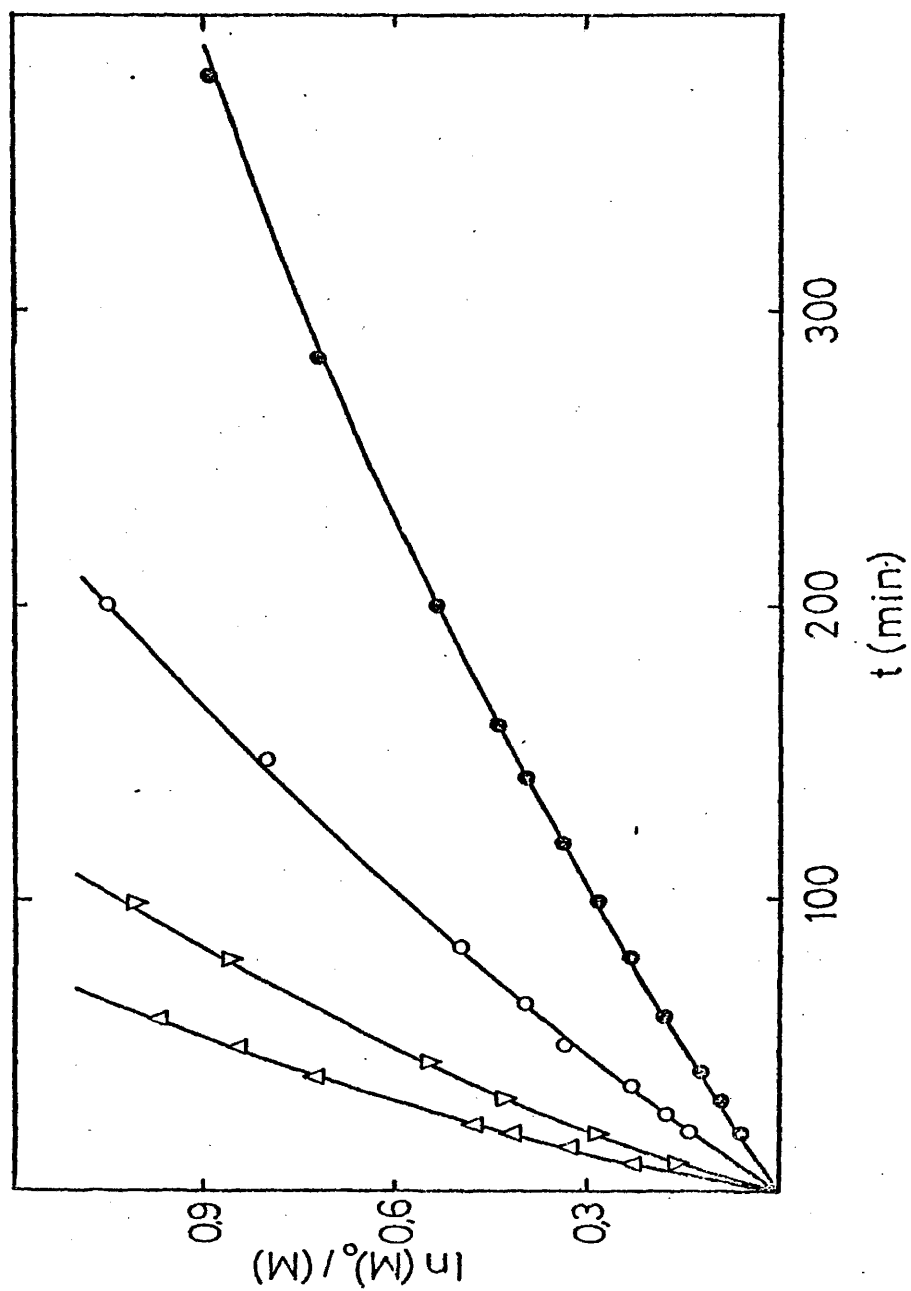


Fig I-10 : Curvas cinéticas en la polimerización del DMO en presencia de THP
(Experiencia: ●D1, ○D2, △D3, ▽D5)

Sin embargo, la valoración espectrofotométrica de los centros activos siguiendo el método de Saegusa (26) para la experiencia D1 indica que, al menos a partir del 15% de conversión, la concentración de iones oxonio se mantiene constante (Figura I-11), siendo además equivalente a la concentración inicial de catalizador. La conclusión es, pues, que la reacción de iniciación es relativamente rápida y que la concentración de centros que efectivamente propagan la polimerización es muy inferior a los iones oxonio totales que se valoran por el método de Saegusa debiendo existir, pues, centros asociados incapaces de propagar.

TABLA I-6

Polimerización del DMO en cloruro de metileno

<u>Experiencia</u>	<u>(M)₀</u> <u>(moles/l)</u>	<u>10³(I)₀</u> <u>(moles/l)</u>	<u>(THP)</u> <u>(moles/l)</u>	<u>T(°C)</u>
D1	0,93	7,7	1,01	8,0
D2	1,96	5,6	0,49	"
D3	2,10	6,2	0,35	"
D4	1,12	1,9	0,083	"
D5	0,98	0,16	0,0072	"

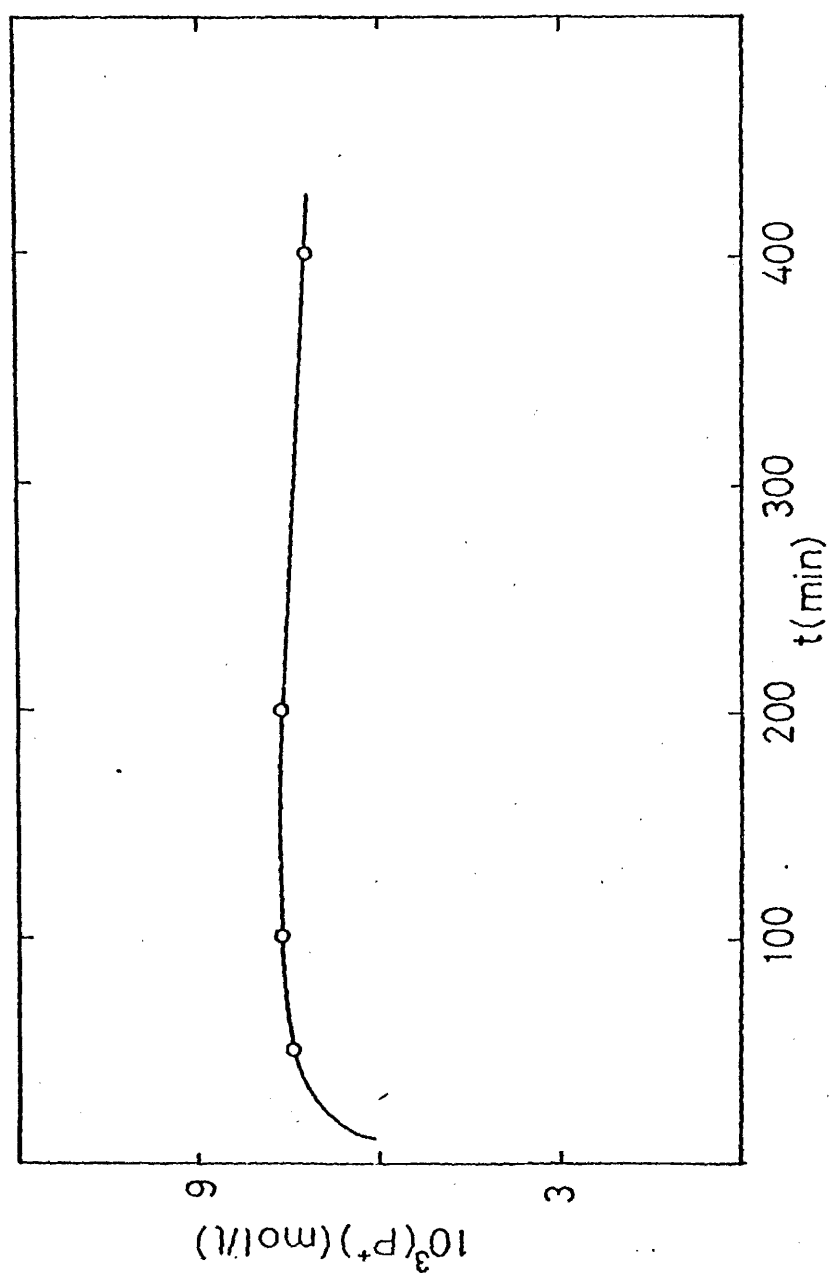
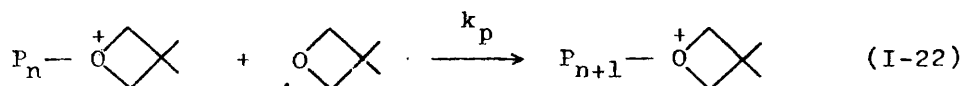


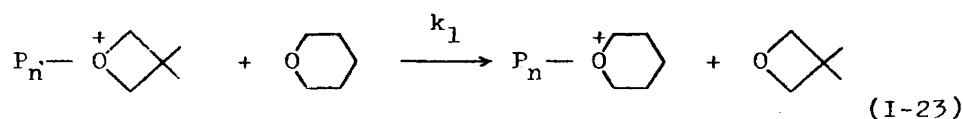
Fig I-11 : Valoración de centros activos en la polimerización del DMO en presencia de THP (Experiencia DL)

Por consiguiente, el esquema cinético debe reflejar los aspectos anteriores, es decir, una iniciación rápida y una asociación de los centros activos con las moléculas de THP.

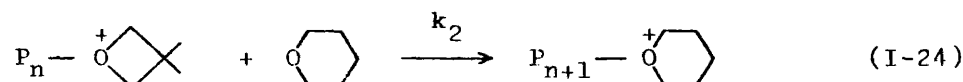
Así pues, prescindiendo de la etapa de iniciación, una vez formados los centros activos terminados en un ciclo de DMO, estos pueden ser atacados tanto por el monómero como por el THP. El primer caso conduce a la propagación normal



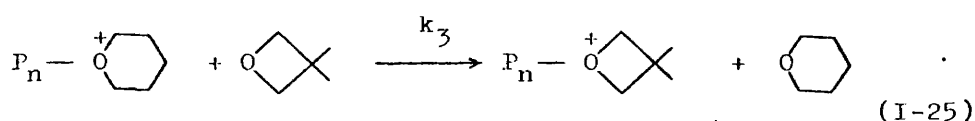
mientras que en el segundo hay dos posibilidades de ataque a un carbono en alfa respecto al grupo oxonio: en el carbono exocíclico, que conduce a



o bien en un carbono endocíclico, es decir



Por el contrario, los centros terminados en un ciclo de THP no pueden dar lugar a su apertura, ya que es sabido que no puede polimerizar. Por tanto, estos centros sólo tienen una posibilidad de ser atacados por el DMO, que es la siguiente:



Si se designan mediante A a los centros terminados en un ciclo de DMO, es decir, a los capaces de propagar, y mediante B a aquellos que terminan en un ciclo de THP, o sea, a los que constituyen polímero "durmiente", capaz de reiniciar la polimerización mediante la reacción (I-25), la velocidad de desaparición de monómero vendrá dada por:

$$-d(M)/dt = k_p (A) (M) - k_1 (A) (T) + k_3 (B) (M) \quad (\text{I-26})$$

en donde (T) se refiere a la concentración de THP.

La aplicación del estado estacionario para los centros que propagan, sobre la base de que en todas las experiencias se obtuvo conversión total, conduce a la expresión:

$$-d(A)/dt = k_1 (A) (T) + k_2 (A) (T) - k_3 (B) (M) = 0 \quad (\text{I-27})$$

por lo que, si se supone completada la iniciación y entonces se cumple $(I)_0 = (A) + (B)$, de la ecuación (I-27) se deduce que:

$$(A) = \frac{(I)_0 (M)}{K (T) + (M)} \quad (\text{I-28})$$

en donde $K = (k_1 + k_2)/k_3$.

Por último, la sustitución de (I-27) y (I-28) en (I-25) conduce a la siguiente ecuación final de velocidad:

$$-\frac{d \ln(M)}{dt} = (I)_0 \frac{k_p(M) + k_2(T)}{K(T) + (M)} \quad (I-29)$$

En esta ecuación no pueden separarse las variables, por lo que hay que recurrir a aproximaciones. Así, puede despreciarse el término $k_2(T)$ frente a $k_p(M)$, en especial en las primeras etapas de la polimerización y en los experimentos en los que (T) es bastante menor que $(M)_0$, cosa que se cumple en todos los experimentos aquí estudiados excepto en el experimento D1 (tabla I-6). En este caso, la ecuación (I-29) puede ponerse en la forma:

$$\frac{1}{\frac{d \ln(M)_0/(M)}{dt}} = \frac{K}{k_p} \frac{(T)}{(I)_0} \frac{1}{(M)} + \frac{1}{(I)_0 k_p} \quad (I-30)$$

cuya representación (Fig. I-12) en el presente caso, excepto para el experimento D1, conduce a líneas rectas de cuya ordenada en el origen y pendiente pueden deducirse, respectivamente, los valores de k_p y K . Haciendo la media de los valores resultantes se obtiene:

$$k_p = 12,6 \pm 2 \text{ l/mol seg}$$

$$K = (1,3 \pm 0,3) \cdot 10^3$$

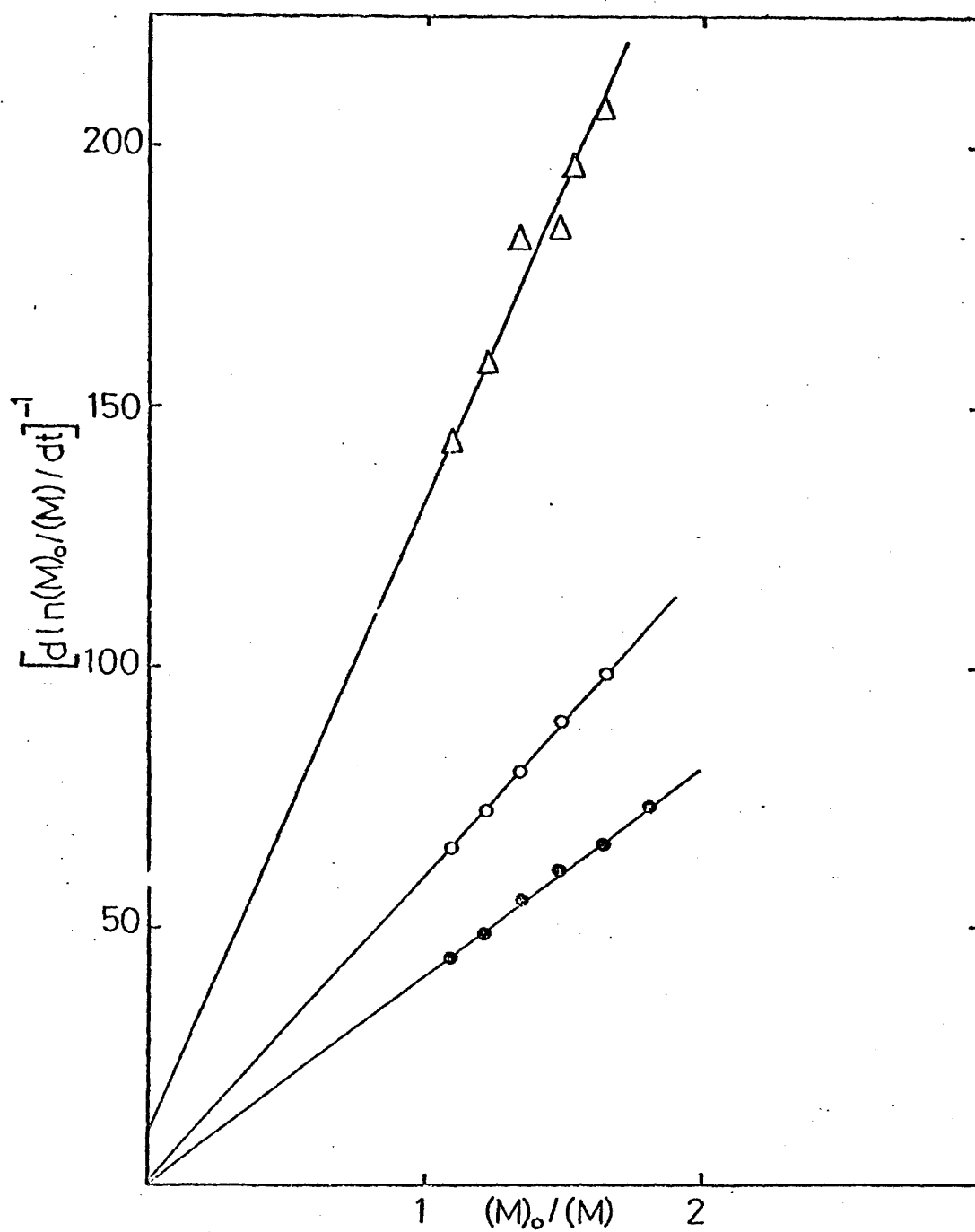


Fig I-12 : Polimerización del DMO en presencia de THP

(Experiencia : ● D3, ○ D4, △ D5)

como valores para la polimerización del DMO en cloruro de metileno a 8°C.

Este valor de k_p es sensiblemente superior al del oxetano. Parece como si la sustitución de los grupos metilo aumentara la velocidad de polimerización. Pero es de suponer que la constante del oxetano es sólo aparente, porque desde el principio, en concentraciones pequeñas pero apreciables, están presentes oligómeros cíclicos cuya basicidad es seguramente mayor que la de la cadena de polímero. Puesto que se detecta la asociación de la cadena con el centro activo, cabe esperar la existencia también de asociación entre los iones oxonio en crecimiento y los oligómeros cíclicos, análoga a la del caso del 3,3-dimetil oxetano con el tetrahidropirano. Al ser aproximadamente constante la proporción de los oligómeros en todas las polimerizaciones del oxetano esto conduce a que se deduzcan coeficientes de velocidad aparentes, muy inferiores a los reales.

BIBLIOGRAFIA CORRESPONDIENTE AL CAPITULO I

- 1.- K.C. Frisch y S.L. Reegen, "Ring Opening Polimerization", Marcel Dekker ed., New York (1969)
- 2.- E.L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw Hill, New York (1962)
- 3.- N.L. Allinger y V. Zalkow, J. Org. Chem., 25, 701 (1960)
- 4.- S. Searles, E.F. Lutz y M. Tamres, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2932 (1960)
- 5.- P. von R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1368 (1961)
- 6.- K. Pihlaja y E. Taskinen, "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", Cap. V, A.R. Katritzky ed., Academic Press, New York (1974)
- 7.- B. Ringner, S. Sunner y H. Watanabe, Acta Chem. Scan., 25 141 (1971)
- 8.- S. Penczek, Makromol. Chem., Suppl. 3, 17 (1979)
- 9.- M. Szwarc, "Carbanions Living Polymers and Electron Transfer Processes", Interscience, New York (1968)
- 10.- E.J. Goethals, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 56, 271 --- (1976)
- 11.- S. Penczek y P. Kubisa, Makromol. Chem., 130, 186 (1969)
- 12.- G.P. Aleksiuk et al., Polymer J., 13, 23 (1981)
- 13.- A. Ledwith y D.C. Sherrington, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 19, 1 (1975)
- 14.- S. Penczek y K. Matyjaszewski, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 56, 255 (1976)
- 15.- K. Matyjaszewski, T. Diem y S. Penczek, Makromol. Chem., 180, 1917 (1979)
- 16.- W. Gogolczyk, S. Slomkowski y S. Penczek, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 13, 1729 (1977)

- 17.- K. Matyjaszewski, P. Kubisa y S. Penczek, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 763 (1975)
- 18.- J.B. Rose, J. Chem. Soc., 542 (1956)
- 19.- J.B. Rose, J. Chem. Soc., 546 (1956)
- 20.- T. Saegusa et al., Macromolecules, 6, 26 (1973)
- 21.- P.E. Black y D.J. Worsfold, Can. J. Chem., 54, 3325 (1976)
- 22.- J. Searles, J. Amer. Chem. Soc., 73, 124 (1951)
- 23.- L.F. Schmoyer y L.F. Case, Nature, 187, 592 (1960)
- 24.- R. Szymanski et al., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 33 (1976)
- 25.- C.W. Tullock y D.D. Coffman, J. Org. Chem., 25, 2016 --- (1976)
- 26.- T. Saegusa y S. Matsumoto, J. Polym. Sci., A-1, 6, 1559 - (1960)
- 27.- J.M. Alvarino, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, -- (1969)
- 28.- D.C. Pepper, Trans. Faraday Soc., 45, 404 (1948)
- 29.- P. Dreyfus y M.P. Dreyfus, Polymer J., 8, 81 (1976)
- 30.- F.R. Jones y P.H. Plesch, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1231 (1969)
- 31.- M. Morton, R.A. Pett y L.J. Fetters, IUPAC, Macromolecular Symposium, Vol. I, Tokyo-Kyoto, p. 69 (1966)
- 32.- K. Matyjaszewski et al., Makromol. Chem., 181, 1469 --- (1980)
- 33.- H.A. Kraemers, J. Chem. Phys., 14, 415 (1946)
- 34.- V. Bloomfield y B.H. Zimm, J. Chem. Phys., 44, 315 (1966)
- 35.- M. Fujii y H. Yamakawa, Macromolecules, 8, 792 (1975)
- 36.- B. Vollmert y Jia-xian Huang, Makromol. Chem. Rapid. Comm. 1, 333 (1980)

- 37.- A.C. Farthing, J. Chem. Soc., 3648 (1955)
- 38.- M. Bucquoye y E.J. Goethals, Makromol. Chem., 179, 1681 (1978)
- 39.- G. Pruckmayr y T.K. Wu, Macromolecules, 6, 33 (1973)

CAPITULO II

FUERZAS INTERMOLECULARES Y FLEXIBILIDAD DE CADENA

CAPITULO II

FUERZAS INTERMOLECULARES Y FLEXIBILIDAD DE CADENA

II-1.- INTRODUCCION

El conocimiento de las fuerzas intermoleculares y la flexibilidad de una macromolécula es de gran interés para la explicación y predicción de muchas de sus propiedades. Concretamente, - su importancia es fundamental en el caso de las transiciones térmicas, las cuales vienen totalmente determinadas por aquellas.

Por consiguiente, se hace necesario su estudio previo, antes de analizar las transiciones térmicas de los dos polioxetanos objeto del presente trabajo, ya que tanto las transiciones vítreas como las entalpías y entropías de fusión de las diferentes formas cristalinas se explican fundamentalmente a partir de la flexibilidad y las fuerzas intermoleculares presentes en la macromolécula en cuestión.

El hecho de que los gases se condensan en líquidos hace pensar que, cuando la distancia es grande, las fuerzas intermoleculares han de ser atractivas, mientras que la poca compresibilidad de los líquidos indica que, a pequeñas distancias, son repulsivas (1).

De ahí que las fuerzas intermoleculares se suelen dividir en dos tipos: de corto y de largo alcance. En ambos casos se asume que dependen únicamente de la distancia internuclear.

Las fuerzas de corto alcance, también llamadas de valencia, son las que determinan las propiedades elásticas a lo largo del

eje internuclear, mientras que las otras gobiernan el comportamiento entre cadenas.

En la región de corto alcance, las nubes electrónicas solapan apreciablemente. Su conocimiento es escaso y los cálculos -- son demasiado complicados. La forma más simple de expresarlas es una exponencial negativa, aunque, por conveniencia matemática, -- la energía de interacción se suele representar por una potencia negativa:

$$U = a/r^n \quad (II-1)$$

en donde "a" y "n" son constantes, tomando "n" un valor superior a 9 (el valor 12 es uno de los más utilizados).

Las fuerzas de largo alcance son de origen electromagnético y están formadas por varias contribuciones: interacciones dipolo permanente-dipolo permanente, interacciones dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión debidas a una momentánea asimetría en las nubes electrónicas que crea dipolos instantáneos. Todas ellas dependen del inverso de la distancia elevado a la sexta potencia.

Las interacciones entre los dipolos implican su orientación a la cual se opone la agitación térmica, por lo que dependen en gran manera de la temperatura. Las fuerzas de dispersión, también llamadas de London, son independientes de la temperatura y, normalmente, constituyen la principal contribución de las fuerzas intermoleculares. Todas ellas operan únicamente sobre distancias de 3 a 5 Å, por lo que las cadenas deben estar muy próximas para que interaccionen (2).

A medio camino entre las fuerzas anteriores y los enlaces -

químicos está el enlace de hidrógeno. Debido a su pequeño tamaño los protones pueden aproximarse tanto a otras unidades que la rotación de los dipolos se inhibe y la energía de interacción de los dipolos alineados a tan corta distancia se hace muy fuerte.

Una manera de estimar la magnitud del enlace para disolventes, fue mostrada por Gordy (3,4) a partir del desplazamiento de la frecuencia de absorción en el IR de la banda OD del CH_3OD al mezclarlo con el disolvente en cuestión.

Las diversas clases de interacciones anteriores se pueden presentar tanto en moléculas pequeñas como en sustancias macromoleculares. Sin embargo, en estas últimas, debido a su gran tamaño y a la posibilidad de adoptar gran número de conformaciones, puede darse el caso de enfrentamiento entre grupos de una misma cadena, por lo que las interacciones así creadas se denominan intramoleculares.

Por tanto, cualquier magnitud dependiente de las fuerzas inter- o intramoleculares será el resultado de varias componentes, una para cada clase de fuerzas que exista en el caso en cuestión.

Sin embargo, debido al elevado número de grados de libertad que poseen las macromoléculas, las interacciones son demasiado complicadas. Por ello la teoría de polímeros se ha desarrollado principalmente para disoluciones diluidas, donde las propiedades pueden ser descritas en función de unos pocos parámetros.

Así pues, en muchos casos, la evaluación de las propiedades de un polímero requiere su disolución. El conocimiento, entonces, de su parámetro de solubilidad no sólo proporciona información -

de la calidad termodinámica de los distintos disolventes, sino - también de la magnitud de las fuerzas intermoleculares, de la - energía cohesiva entre las macromoléculas.

Por otra parte, la flexibilidad de una macromolécula es consecuencia de la posibilidad de los enlaces de adoptar determinadas conformaciones. Cuanto mayor es la flexibilidad menor es la distancia extremo-extremo de las cadenas al adoptar una configuración ovillada.

En el presente apartado, pues, se estudian el parámetro de solubilidad como medida de las fuerzas intermoleculares, y las - dimensiones de la cadena polimérica, expresión de su flexibili-
dad.

II-2.- PARAMETRO DE SOLUBILIDAD Y DENSIDAD DE ENERGIA COHESIVA

Como resultado de las fuerzas intermoleculares, toda molécula en estado sólido o líquido, posee una cierta energía potencial, que se pondrá de manifiesto en el proceso de la vaporización, ya que en el estado de vapor las moléculas están tan alejadas unas de otras que no interaccionan entre sí.

Una medida de estas fuerzas la constituye la densidad de energía cohesiva (CED), que se define como la energía de vaporización por unidad de volumen, pero con signo contrario.

Para predecir la capacidad de disolución de los polímeros resulta útil introducir el llamado parámetro de solubilidad, δ , que generalmente se supone igual a la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva.

Así pues, aunque se han encontrado discrepancias, sobre todo para polímeros (5,6), se puede poner:

$$\delta^2 = \text{CED} = -E/V \quad (\text{II-2})$$

Es evidente que en la vaporización de una sustancia, el calor de vaporización, H_v , se utiliza para compensar la energía potencial de las moléculas y en el trabajo de volumen, que para un mol de gas ideal vale RT . Así pues:

$$\delta^2 = (\Delta H_v - RT)/V \quad (\text{II-3})$$

Por tanto, el parámetro de solubilidad de un disolvente es fácilmente calculable a partir de su calor de vaporización.

Sin embargo, para los polímeros no puede ser determinado directamente, porque no pueden ser vaporizados sin descomposición.

Las macromoléculas en disolución están sujetas a las mismas leyes termodinámicas que los solutos micromoleculares. Pero el gran tamaño de aquellas hace que existan dos diferencias fundamentales: 1) la gran resistencia de las macromoléculas a disolverse y 2) la existencia de un límite de solubilidad para los microsolutos.

La gran resistencia a disolverse se debe a que las macromoléculas son de constitución ovillada, resistente a la penetración del disolvente. Sin embargo, si es soluble, lo es en todas proporciones.

El fenómeno de disolución consiste en que, debido a la acción osmótica del disolvente, el movimiento de los segmentos de las cadenas poliméricas se hace cada vez mayor, hasta permitir la traslación de las cadenas, formándose una verdadera solución, en donde las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímeros se hacen cada vez menos significantes y sólo quedan reflejadas las fuerzas polímero-disolvente.

La energía libre de mezcla vendrá dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (\text{II-4})$$

que habrá de ser negativa para que el proceso sea espontáneo.

En el proceso de disolución aumenta grandemente el movimiento de las cadenas poliméricas por lo que la entropía de mezcla aumenta bastante. Como está con signo negativo, el calor de mezcla decidirá el signo total.

El tratamiento más usado para calcular la entalpía de mezcla es el de Hildebrand (7), según el cual, para el caso de que sólo existan fuerzas de dispersión:

$$\Delta H_m = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 v_1 v_2 \quad (\text{II-5})$$

en donde V es el volumen molar, δ es el parámetro de solubilidad y v , la fracción de volumen, refiriéndose el subíndice "1" al disolvente y el "2" al polímero.

De la ecuación anterior se deduce que si la diferencia $\delta_1 - \delta_2$ es cero o muy pequeña, la ΔG_m será negativa debido a la contribución entrópica. Pero, para un polímero en particular (con δ_2 fijo), habrá un valor absoluto de la diferencia $\delta_1 - \delta_2$ tal que a partir de él el valor de ΔH_m será superior a $T\Delta S_m$ y la energía libre de mezcla será positiva, no produciéndose entonces la disolución.

Por otra parte, de acuerdo con la teoría de Flory-Huggins (8-10), para macromoléculas flexibles se tiene:

$$\Delta G_m = RT \left\{ \ln(1-v_2) + (1-1/r) v_2 + \chi v_2^2 \right\} \quad (\text{II-6})$$

y

$$\Delta S_m = - R \left\{ \ln(1-v_2) + (1-1/r) v_2 \right\} \quad (\text{II-7})$$

en donde "r" es el cociente V_2/V_1 y χ es el parámetro de intersección polímero-disolvente.

De las ecuaciones (II-4) a (II-7) se sigue que:

$$X = (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot V_1/RT \quad (\text{II-8})$$

Esta relación fue derivada más apropiadamente por Scott y Magat (11) obteniendo:

$$X = (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot V_1/RT + X_s \quad (\text{II-9})$$

siendo X_s un término de corrección entrópico equivalente al inverso del número de coordinación, Z , de la molécula en cuestión:

$$X_s = 1/Z \quad (\text{II-9a})$$

La teoría predice que un polímero puede disolverse en un disolvente sólo si $X \leq X_c$ un valor crítico dado por la ecuación:

$$X_c = 0,5 (1 + 1/\bar{M}_n^{0,5})^2 \quad (\text{II-10})$$

en donde se ve que para pesos moleculares muy altos, X_c tiende a 0,5.

Una cantidad importante es la diferencia Δ_{\max} entre los parámetros de solubilidad del polímero y el disolvente para que se de todavía solubilidad de aquel.

Dicho valor viene dado, por tanto, por la ecuación:

$$\Delta_{\max}^2 = \left\{ 0,5(1 + 1/\bar{M}_n^{0,5})^2 - X_s \right\} RT/V \quad (\text{II-11})$$

Normalmente, $\Delta_{\text{max}} = 2$, es decir, un polímero se suele disolver, por regla general, en disolventes de parámetro de solubilidad con menos de dos unidades de diferencia respecto al suyo propio.

Por otra parte, el parámetro de solubilidad se puede calcu--lar a partir de métodos empíricos . En estos métodos, se supone que al igual que algunas propiedades físicas, como por ejemplo - la refracción molar, el parámetro de solubilidad es una propie--dad aditiva, y así se puede calcular sumando las contribuciones de los grupos químicos que forman parte de la unidad base del pólímico. Small (12) igualó el parámetro de solubilidad a la suma de las constantes de atracción molar a través de la relación:

$$\delta = \frac{d \sum G}{M} \quad (\text{II-12})$$

siendo d la densidad del polímero y M el peso molecular de la - unidad que se repite. En la literatura existen principalmente varias tablas de valores (13) para las constantes de atracción mo--lar, la de Small y la de Hoy (14). Ambas dan valores similares - para las contribuciones debidas a metilos y metilenos, pero di--fieren en el valor asignado para la contribución del grupo éter.

Existen también métodos en los que el parámetro de solubili--dad se calcula a partir de las contribuciones de los átomos, di--firiendo su valor asignado dependiendo del grupo funcional en el que se encuentren (15).

Igualmente existen diversos métodos para calcular las distin--tas contribuciones para la energía de vaporización y el volumen molar, como el de Fedors (16).

Por otra parte, el parámetro de solubilidad puede correlacionarse con algunas constantes físicas.

Así, Hildebrand (7) da las siguientes ecuaciones aproximadas

$$\delta^2 = \frac{\alpha}{\beta} T = T \frac{dP}{dT} = \frac{1,2 a}{V^2} = 1,25.P_c = 4,1 \frac{\gamma^2}{V} \quad (II-13)$$

en donde α es el coeficiente de expansión térmica, β es la compresibilidad, a es la constante de Van der Waal, expresada en cm^3/atm , P_c es la presión crítica, en atmósferas, γ es la tensión superficial, en $\text{ergios}/\text{cm}^2$ y V es el volumen molar.

Las ecuaciones anteriores son todas aproximadas, y la más directamente aplicable a polímeros es la primera igualdad, ya que α y β pueden ser determinadas.

Dicha ecuación ha sido examinada para varios líquidos (5) y polímeros (6) a partir de la presión interna, cuya expresión es:

$$P_i = \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \simeq T \frac{\alpha}{\beta} \quad (II-14)$$

encontrando que:

$$P_i \simeq 1,1. \text{ CED} \quad (II-15)$$

Debido a la no volatilidad de los polímeros, el parámetro de solubilidad no puede estimarse a partir de calores de vaporización, por lo que hay que recurrir a métodos indirectos, principalmente basados en la interacción con disolventes de parámetros conocido. Gee (17) estudió el hinchamiento de polímeros entre cru

zados, encontrando que el hinchamiento es máximo en disolventes que tienen la misma CED que el polímero.

Otro método bastante extendido es la determinación a partir de medidas de viscosidad intrínseca en una serie de disolventes, suponiendo que el parámetro de solubilidad del polímero coincide con el del disolvente en el que la viscosidad intrínseca es máxima, partiendo del hecho de que a mayor semejanza en los parámetros, mayores son las interacciones polímero-disolvente.

Se han derivado también parámetros de solubilidad a partir de medidas de viscosidad, aplicando el coeficiente de interacción χ (18).

Una estimación del parámetro de solubilidad puede obtenerse a partir de datos osmométricos. La presión osmótica puede desarrollarse en términos del virial (8) según la ecuación:

$$\pi/C = RT/\bar{M}_n + RT(1/2 - \chi) C/v_1 d_2^2 + \dots \quad (\text{II-16})$$

en donde d_2 es la densidad del polímero.

Comparando con la ecuación del virial:

$$\pi/C = RT/\bar{M}_n + RTA_2 C + \dots \quad (\text{II-17})$$

se obtiene:

$$A_2 = (1/2 - \chi) / v_1 d_2^2 \quad (\text{II-18})$$

De las ecuaciones (II-9) y (II-18) puede evaluarse el cuadrado de la diferencia entre los parámetros de solubilidad del polímero y el disolvente, y de ahí, el valor absoluto de su dife

rencia.

Otro método lo constituyen las valoraciones turbidimétricas en disolventes de amplio espectro de parámetro de solubilidad, utilizandodos precipitantes, uno de alto y otro de bajo paráme---tro. El parámetro de solubilidad del polímero se obtiene suponiendo que en el punto de precipitación los coeficientes de interacción de ambas mezclas son idénticos (19).

Recientemente (20-25) se ha aplicado la cromatografía de gases a la determinación de parámetros de solubilidad. Para ello, las columnas llevan como sustrato el polímero, y con distinto tipo de disolventes en fase de vapor se determinan los tiempos de retención. A partir de ellos se calculan las actividades de los distintos gases y de estos las entalpías y los coeficientes de interacción. La aplicación de la ecuación (II-9) da, finalmente el parámetro de solubilidad.

En la concepción original de Hildebrand, no se tiene en cuenta más que las interacciones de caracter dispersivo.

Posteriormente se ha buscado la división del parámetro de solubilidad en componentes debidas a las distintas clases de fuerzas intermoleculares: interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, fuerzas de dispersión y enlace de hidrógeno.

Así Burrell (26,27) cita el enlace de hidrógeno como componente importante del parámetro de solubilidad y divide a los disolventes en tres grupos en relación con la intensidad del enlace hidrógeno. Posteriores refinamientos han sido introducidos como el de Blanks y Prausnitz (28), que divide la energía cohesiva en una parte polar y otra apolar, y el de Gardon (29) que

desarrolla el concepto de la polaridad fraccionada.

Hasta que Hansen (30-33) asumió que la energía total de vaporización, y por lo tanto la energía cohesiva total, puede ser dividida en 3 contribuciones debidas a las fuerzas dipolo-dipolo, E_p , a las fuerzas de dispersión, E_d , y a las fuerzas por enlace de hidrógeno, E_h . Es decir:

$$E = E_d + E_p + E_h \quad (\text{II-19})$$

y de aquí

$$E/V = E_d/V + E_p/V + E_h/V \quad (\text{II-20})$$

sea:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (\text{II-21})$$

Las fuerzas dipolo-dipolo inducido son agrupadas en la componente polar.

En la concepción primitiva, si los parámetros de solubilidad de dos líquidos eran parecidos, una mayor energía de mezcla negativa era de esperar que cuando los parámetros eran distintos

En la concepción tridimensional, si las tres componentes -- son similares, la energía de mezcla es todavía más negativa.

Con esta premisa, Hansen da una tabla de las componentes -- del parámetro de solubilidad para una serie de disolventes.

Por tanto, los disolventes se pueden representar por un punto en el espacio tridimensional, donde las coordenadas son las --

tres componentes.

A partir de ahí, un polímero puede ser representado por otro punto, que resulta ser el centro de una esfera dentro de la cual están englobados todos los disolventes del polímero. Además, el radio de la esfera es característico y, generalmente, es mayor — cuanto mayor es el δ total del polímero.

II-2a.- PARTE EXPERIMENTAL

El parámetro de solubilidad de los polímeros fue determinado primeramente mediante medida de viscosidades intrínsecas, en varios disolventes, a la temperatura de 25°C. La serie de disolventes se eligió de tal forma que todos ellos pertenecieran a la misma familia, para que no hubiera gran diferencia en sus polaridades o capacidad de formar enlace de hidrógeno. Así para el PTO se eligió la serie de derivados clorados, y para el PDMO, hidrocarburos. Para el primero se eligió una fracción de peso molecular 87.000 y para el segundo, una fracción de 55.000.

En cuanto al espectro de solubilidad para determinar el parámetro de solubilidad tridimensional, se realizó mediante ensayos de solubilidad, a temperatura ambiente, en varios disolventes.

En la tabla II-1 se ha indicado con el signo "+" cuando el polímero era soluble o cuando se observaron efectos de hinchamiento o parcial solubilidad.

TABLA II-1.

Solubilidad del PTO y PDMO

<u>Disolvente</u>	<u>(cal^{1/2}cm^{-3/2})</u>	<u>PTO</u>	<u>PDMO</u>
Isooctano	6,9	-	+
Hexano	7,3	-	+
Heptano	7,5	-	+
Octano	7,6	-	+
Decano	7,8	-	+
Dodecano	7,8	-	+
Metilciclohexano	7,9	+	+
Ciclohexano	8,2	-(a)	+
Benceno	9,2	+	+
Tolueno	8,9	+	+
Tetralina	9,5	+	+
Tetracloruro de carbono	8,6	+	+
1,2-dicloroetileno	9,0	+	+
Cloroformo	9,3	+	+
Tricloroetileno	9,2	+	+
Cloruro de metileno	9,9	+	+
Tetracloroetano	9,7	+	+
Clorobenceno	9,6	+	+
o-diclorobenceno	10,0	+	+
Acetona	9,8	+	-
Metil etil cetona	9,3	+	+

a) Disolvente θ a 27°C

TABLA II-1 (Cont.)

Solubilidad del PTO y PDMO

<u>Disolvente</u>	<u>(cal^{1/2}cm^{-3/2})</u>	<u>PTO</u>	<u>PDMO</u>
Acetonitrilo	11,9	-	-
Nitrometano	12,3	-	-
Nitrobenceno	10,7	+	-
Fosfato de trietilo	10,9	-	-
Dioxano	10,0	+	+
Metilal	8,5	+	+
Acetato de etilo	9,1	+	+
Acetato de n-butilo	8,5	+	+
Etanol	12,9	-	-
Ciclohexanol	11,0	-	-

II-2b.- RESULTADOS Y DISCUSION

El parámetro de solubilidad fue determinado primeramente a partir de medidas de viscosidad en una serie de disolventes, -- asumiendo que el parámetro de solubilidad del polímero coincide con el del disolvente en el que la viscosidad es máxima. Los valores de la viscosidad intrínseca obtenida se han representado en la figura II-1 y en la figura II-2. Trazando por los puntos -- una curva suave puede obtenerse, en el máximo, el valor del parámetro de solubilidad del polímero.

Se obtiene una mayor precisión al suponer que la viscosidad intrínseca es una función gaussiana (34) de la forma:

$$[\eta] = [\eta]_{\max} e^{V(\delta_s - \delta)^2} \quad (\text{II-22})$$

en donde V es el volumen molar del disolvente.

La representación de $1/V(\ln [\eta]_{\max}/[\eta])^{1/2}$ frente a δ_s permite evaluar en el punto de intersección con el eje de abscisas, el valor del parámetro de solubilidad del polímero.

Del análisis de las figuras II-1 y II-2 resulta un valor de este parámetro para el PTO de $9,4 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ y, para el PDMO, de $7,9 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$.

El cálculo a partir de las fórmulas estructurales de los diversos métodos conduce a los valores de la tabla II-2. Se observa que el método de Small da valores excesivamente bajos, mientras que los otros tres son bastante aceptables para ambos polímeros. La diferencia es debida principalmente a la muy distinta contribución que da para el grupo éter el método de Small.

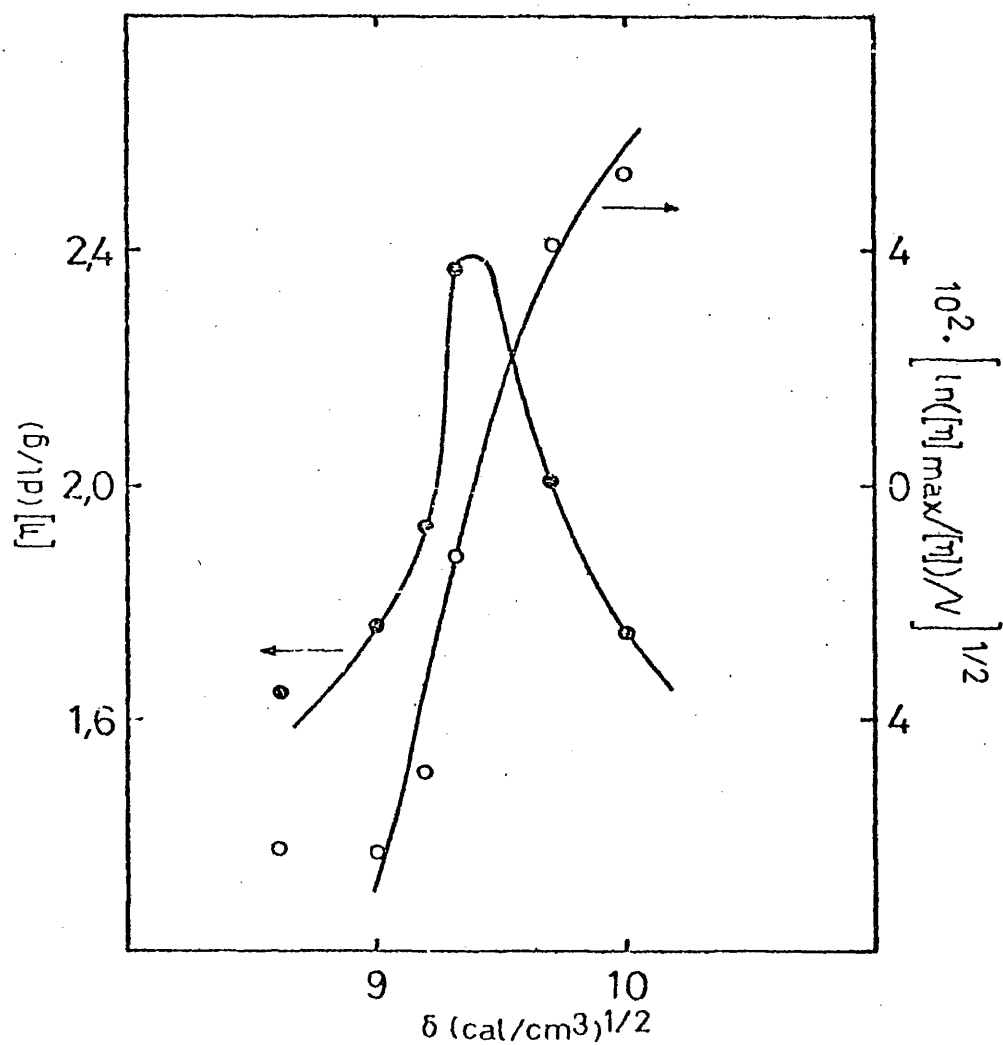


Fig. II-1 : Parámetro de solubilidad del PTO

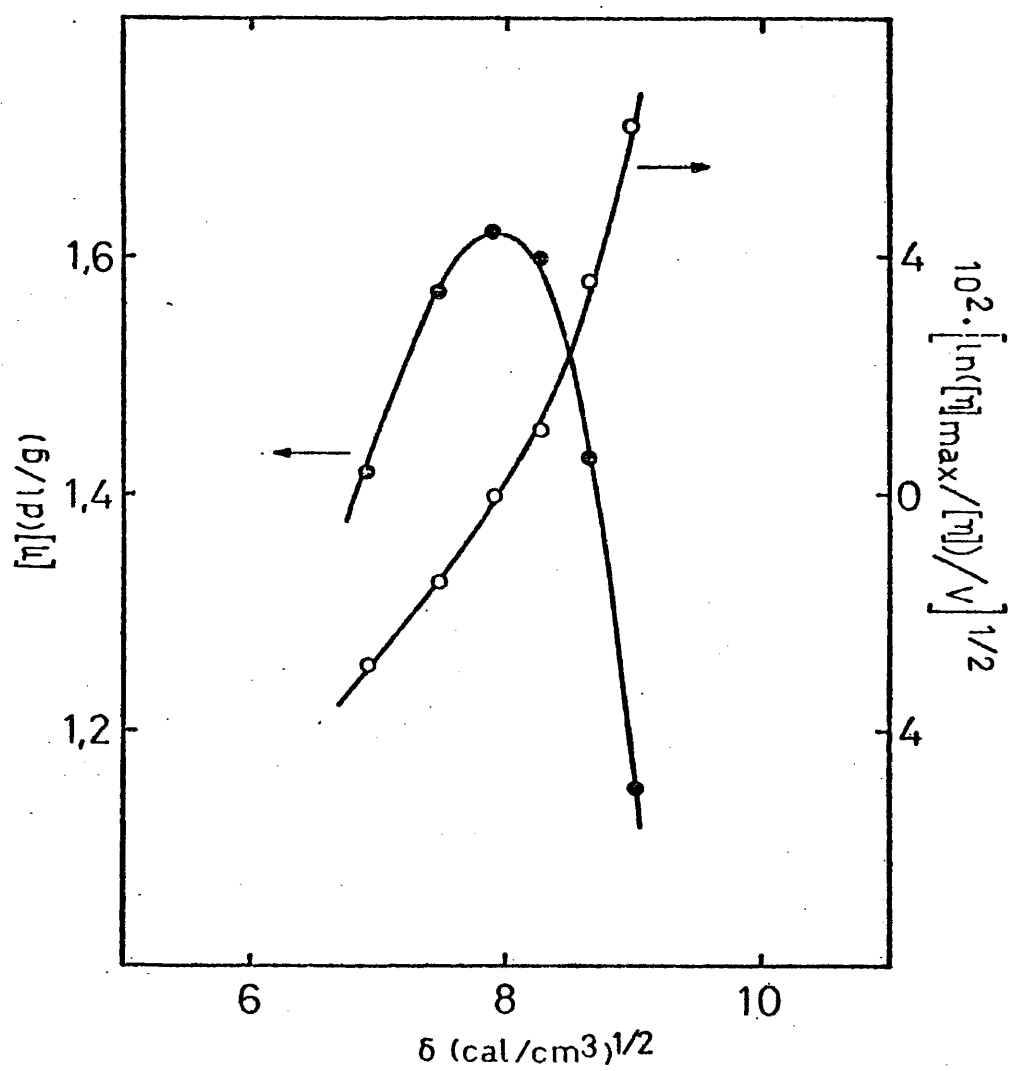


Fig. II-2 : Parámetro de solubilidad del PDMO

TABLA II-2

Parámetro de solubilidad a partir de la fórmula estructural

Polímero	δ (cal ^{1/2} cm ^{-3/2})					densidad* gr/cm ³
	Experimental	Small	Hoy	V. Krevelen	Fedors	
PTO	9,4	8,5	9,2	9,7	9,2	1,05
PDMO	7,9	7,2	7,5	8,2	8,3	0,92

*Densidad del polímero amorfo extrapolado a 25°C

Por otra parte, el parámetro de solubilidad se ha evaluado también a partir del segundo coeficiente del virial obtenido de los datos osmométricos.

Las viscosidades intrínsecas a partir de las cuales se calculó el parámetro de solubilidad del PTO, se determinaron con una fracción de peso molecular 87.000, obtenido por osmometría — utilizandotolueno como disolvente, a 20° de temperatura. A partir de los datos osmométricos es posible calcular también el segundo coeficiente del virial, mediante la ecuación (II-17) resultando un valor de $1,61 \cdot 10^{-3}$ cm³.

A partir de este valor, mediante la ecuación (II-18) resulta que $\chi = 0,31$. Si asignamos al número de coordinación Z el valor 4 (valores entre 3 y 4 son los más adoptados (35,36)), a partir de la ecuación (II-9) se obtiene una diferencia en valor absoluto entre los parámetros de solubilidad del polímero y el disolvente igual a 0,58 cal/cm³. Teniendo en cuenta que el pará-

metro de solubilidad del tolueno es 8,97 obtenemos, para el PTO, el valor $\delta = 9,53$.

También ha sido reportado (37) el valor del segundo coeficiente del virial para una fracción de $\bar{M}_n = 87.500$ de PTO, en benceno a 30°C, cuyo valor es $2,417 \cdot 10^{-3} \text{ cc mol/gr}^2$, a partir del cual se obtiene $\chi = 0,26$ y asignando $Z=4$ y teniendo en cuenta que el parámetro de solubilidad del benceno es 9,22, se deduce para el PTO el valor $\delta = 9,48$.

En cuanto al PDMO, los datos osmométricos se han determinado en ciclohexano a 25°C. El valor del segundo coeficiente del virial correspondiente a la fracción con la cual se trabajó para obtener el parámetro de solubilidad a partir de medidas de viscosidad intrínseca, es decir, para la fracción de peso molecular 55.000 promedio en número, toma el valor de $1,54 \cdot 10^{-3} \text{ cc mol/g}^2$. De él se obtiene $\chi = 0,36$. Sabiendo que el parámetro de solubilidad del ciclohexano es 8,25, para $Z=4$ se obtiene, para el PDMO $\delta = 7,47$ pero si $Z=3$ entonces $\delta = 7,87$, mucho más acorde con el valor experimental, que es 7,9.

Así pues, parece ser que ha habido un cambio en el número de coordinación Z del parámetro de interacción al pasar del PTO al PDMO, seguramente debido al mayor volumen de los sustituyentes laterales.

En resumen, si asumimos que la CED es igual al cuadrado del parámetro de solubilidad, se deduce que las fuerzas intermoleculares, directamente relacionadas con la CED, son bastante superiores en caso del PTO, ya que los valores respectivos son 88,4 cal/cm^3 para el PTO y 62,4 cal/cm^3 para el PDMO.

Esta diferencia probablemente reside en dos factores: uno debido al mayor volumen que introducen los sustituyentes metilo del --PDMO que hace que las interacciones intermoleculares sean menores en los polímeros ramificados y otro a causa de las diferencias -- en la polarizabilidad, momento dipolar y capacidad de formar enlace de hidrógeno: en suma, en las diferencias en los componentes del parámetro de solubilidad.

El análisis del parámetro de solubilidad tridimensional se llevó a cabo mediante el método de Hansen (30-33). A partir de la tabla de solubilidad II-1 se puede representar, en un espacio tridimensional, cada disolvente mediante un punto cuyas coordenadas son las tres componentes del parámetro de solubilidad. El centro de la esfera que engloba todos sus disolventes, da las componentes del parámetro de solubilidad del polímero.

Para una mejor visualización, se prescinde de la representación tridimensional y se recurre a la representación de δ_p versus δ_h . Se escogió esta entre las tres posibles representaciones bidimensionales por ser la más intuitiva, ya que la variación en la componente δ_d es la menor de las tres: entre los disolventes utilizados, δ_d varía entre 6,9 del isooctano y 9,3 de la tetralina, mientras que δ_p y δ_h varían en más de 10 unidades.

En la figura II-3 pueden verse las curvas de solubilidad de los polímeros investigados.

En la representación δ_p versus δ_h , líquidos como los derivados nitrados están situados en la parte superior izquierda -- es decir, tienen δ_p grande δ_h pequeño, mientras que los alcoholes les corresponde δ_h grande y δ_p pequeña. La parte central está ocupada por cetonas, derivados clorados y ésteres. En el --

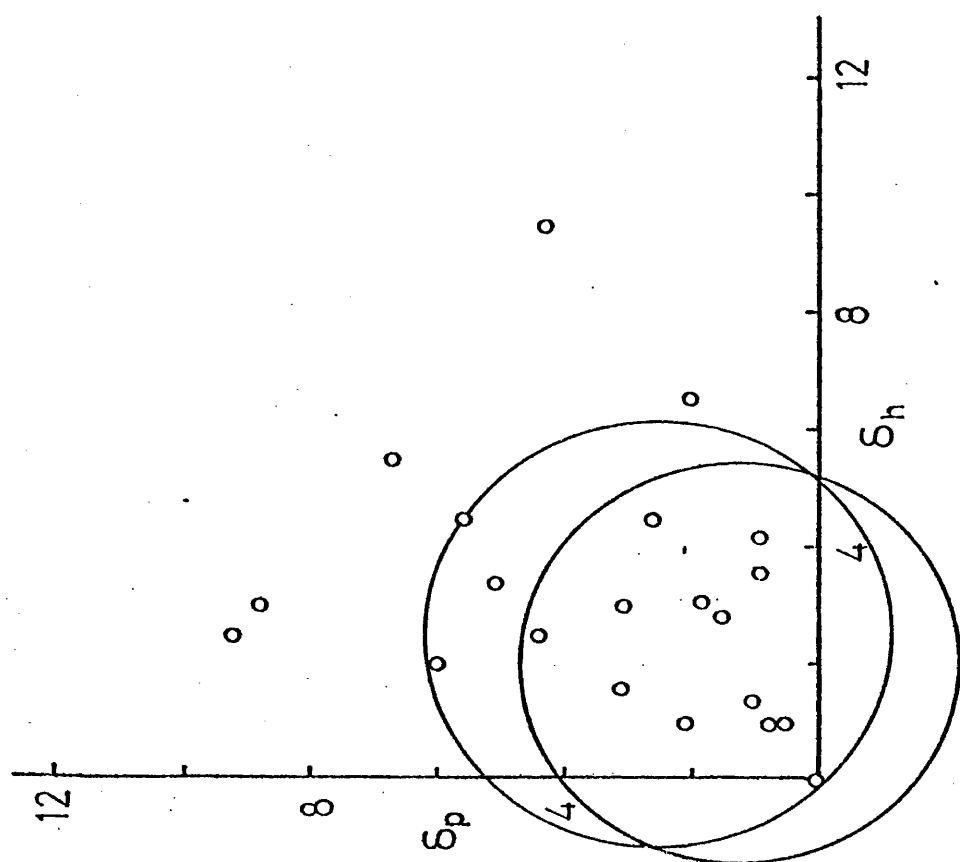


Fig. II-3 : Parámetro de solubilidad tridimensional del PTO y PDMO

vértice ($\delta_p = \delta_h = 0$) están los hidrocarburos.

Se observó que el PTO es soluble en las cetonas, de polaridad intermedia, así como en los ésteres, con δ_h también intermedio, pero no lo es en alcoholes o derivados nitrados con δ_p alto. Tampoco lo es en hidrocarburos saturados. La máxima solubilidad, reflejada en la viscosidad obtenida, se da en los derivados clorados. Con estos datos, se pudo trazar la esfera de solubilidad, cuyo centro se obtuvo en el punto de coordenadas $\delta_p = 2,5$, $\delta_h = 2,5$, $\delta_d = 8,7$.

En cuanto al PDMO, ya no es soluble en algunas cetonas (p. - ejemplo en acetona), aunque sí lo es en los ésteres. Su máxima solubilidad está en los hidrocarburos saturados. Las coordenadas del centro se situaron en $\delta_p = 1,2$, $\delta_h = 2,0$, $\delta_d = 7,5$.

En la tabla 11-3 pueden verse las componentes para ambos -- polímeros. La realidad de estas componentes puede estudiarse a -- partir de la correlación con magnitudes directamente medibles en el polímero. Siguiendo el procedimiento de Hansen, se puede establecer una correlación entre la componente de dispersión y la polarizabilidad, así como entre la componente polar y el momento -- dipolar y entre la componente de enlace de hidrógeno y la energía asociada a estos enlaces.

En el trabajo de Koenhen y Smolders (38) se ha establecido a partir de los datos de Hansen, una serie de ecuaciones empíricas para las diversas componentes. La componente de dispersión -- se relaciona con la polarizabilidad de la molécula a partir del índice de refracción mediante la ecuación de Lorentz-Lorentz:

TABLA II-3

Componentes del parámetro de solubilidad del PTO y PDMO

<u>Polímero</u>	<u>δ</u>	<u>δ_p</u>	<u>δ_h</u>	<u>δ_d</u>	<u>n_D</u>	<u>V_m</u>	<u>$(\bar{\mu}^2)/nm^2$</u>
PTO	9,4	2,5	2,5	8,7	1,46	55,2	0,42 (71)
PDMO	7,9	1,2	2,0	7,5	1,44	93,5	0,25 (58)

$$\alpha = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{3V_m}{4\pi N_A} \quad (\text{II-23})$$

en donde n_D es el índice de refracción, V_m es el volumen molar y N_A es el número de Avogadro. De la ecuación anterior se deduce una relación entre la componente de dispersión y el valor de la expresión $(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)$, cuya variación es muy similar (38) a la de n_D^2 o incluso a la de n_D . De ahí que se encuentre para las sustancias reportadas por Hansen, la siguiente expresión (38) :

$$\delta_d = 9,55 n_D - 5,55 \quad (\text{II-24})$$

con un coeficiente correlación, 0,90, no demasiado bueno. Así mismo se ha sugerido (38) que para un mejor estudio debe introducirse una dependencia con $V_m^{1/2}$, es decir, la componente de dispersión puede relacionarse directamente con el cociente $n_D/V_m^{1/6}$. En el presente caso se observa tal dependencia, encontrándose la siguiente expresión:

$$\delta_d \approx 11,4 \cdot n_D / V_m^{1/6} \quad (\text{II-25})$$

de donde se obtienen unos valores para δ_d de 8,53 para el PTO y 7,70 para el PDMO, que concuerdan muy bien con los valores experimentales: 8,7 y 7,5 respectivamente.

En cuanto a la componente polar, existe una relación para calcular la contribución de los dipolos permanentes a la energía cohesiva de un líquido o un gas (32):

$$W = \frac{-4\pi}{3} \cdot \frac{d N_A^2}{M} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} \cdot \frac{n_D^2 + 2}{3} \mu^2 \quad (\text{II-26})$$

la cual viene expresada en ergios por molécula, siendo "d" la densidad, M el peso molecular, ϵ la constante dieléctrica y μ el momento dipolar.

Dividiendo por el volumen molar y agrupando constantes queda:

$$\frac{W}{V_m} = \delta_p^2 = \frac{12108}{V_m^2} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} (n_D^2 + 2) \mu^2 \quad (\text{II-27})$$

en donde las unidades son ya cal/cm³. Dicha fórmula supone que las moléculas son esféricas.

Koenhen y Smolders (38) han encontrado que los datos de Hansen se ajustan a la ecuación:

$$\delta_p = 50,1 \cdot \frac{\mu}{V_m^{3/4}} \quad (\text{II-28})$$

con un coeficiente de correlación de 0,99.

Los valores obtenidos de δ_p mediante esta ecuación para el presente caso son 2,47 para el PTO y 1,26 para el PDMO, análogos a los valores experimentales: 2,5 y 1,2 respectivamente.

Finalmente, la componente de enlace de hidrógeno solamente a sido evaluada a partir de las energías asociadas a cada tipo de enlace. Así Hansen cita que la energía obtenida a partir de datos espectroscópicos para el enlace de hidrógeno de los alcoho

les es 5000 cal/mol para cada enlace, por lo que:

$$\delta_h^2 = 5000 \cdot N / V_m \quad (\text{II-29})$$

siendo N el número de grupos alcohol de la molécula.

Se han reportado también las energías correspondientes a otros grupos(32). Para el caso del grupo éter, concretamente, el valor citado es de 550 cal/mol.

Sin embargo, a partir de los valores encontrados en este trabajo se deduce una energía de tan sólo 360 cal/mol, es decir:

$$\delta_h^2 = 360 / V_m \quad (\text{II-30})$$

ecuación de la que se obtienen, para la componente de enlace de hidrógeno, los valores de 2,55 para el PTO y 2,07 para el PDMO, frente a los valores experimentales de 2,5 y 2,0 respectivamente.

Por otra parte, ha sido reportado otro procedimiento para estimar los valores anteriores (39). En él se consideran únicamente las interacciones debidas a la dispersión, a la inducción y a las fuerzas entre dipolos, es decir, no se considera el enlace de hidrógeno. La interacción entre dos moléculas aisladas puede ser representada por un potencial de Lennard-Jones en la forma:

$$u = - \epsilon (r^{-6} - 0,5 \lambda^6 r^{-12}) \quad (\text{II-31})$$

en donde λ es la distancia de equilibrio y ϵ es una constante de las distintas contribuciones.

Para N moléculas, la interacción total será:

$$U = -0,5 \epsilon \sum (N r_i^{-6} - 0,5 \lambda N r_i^{-12}) \quad (\text{II-32})$$

por lo que la energía potencial por mol valdrá: $E = N_0 U$ de donde:

$$\delta^2 = -E/V = -N_0 U/V \quad (\text{II-33})$$

La energía de interacción ϵ se divide en la fracción debida a cada contribución, es decir:

$$\epsilon = p\epsilon + d\epsilon + i\epsilon \quad (\text{II-34})$$

siendo $p + d + i = 1$, en donde "p" es la polaridad fraccionada y "d" e "i" son las fracciones debidas a la dispersión y a la inducción, respectivamente.

Estas fracciones pueden aproximarse mediante las siguientes expresiones (39):

$$\begin{aligned} p\epsilon &= 1,62 \cdot 10^{13} \mu^4 \\ d\epsilon &= 1,2 \cdot 10^{-11} \alpha^2 \\ i\epsilon &= 2\alpha\mu^2 \end{aligned} \quad (\text{II-35})$$

en donde μ es el momento dipolar y α es la polarizabilidad, calculable mediante la ecuación (II-23).

La aplicación en el presente caso puede hacerse suponiendo agrupadas en δ_p las componentes "p" e "i". Si al valor total -

de la energía de interacción se le resta la parte obtenida experimentalmente del enlace de hidrógeno, pueden calcularse las fracciones "d" y "p + i", mediante las ecuaciones (II-35).

A partir de estas fracciones, las componentes que resultan son, -- para el caso del PTO, $\delta_d = 8,8$ y $\delta_p = 2,2$, y para el PDMO, -- $\delta_d = 7,6$ y $\delta_p = 1,0$, valores bastante de acuerdo con los experimentales de la tabla II-3.

En resumen las diferencias en los parámetros de solubilidad para el PTO y el PDMO se centran en el volumen molar y el momento dipolar, y en menor medida, en el índice de refracción.

La mayoría de las ecuaciones anteriores son inversamente -- proporcionales a una cierta potencia del Volumen molar, mientras que la componente polar está directamente relacionada con el momento dipolar. En ambos casos, el PDMO se encuentra "desfavorecido" respecto al PTO, por lo que su parámetro de solubilidad, y, por tanto, las fuerzas intermoleculares son apreciablemente menores en aquel.

II-3.- DIMENSIONES DE LA CADENA POLIMERICA

Las interacciones entre moléculas pueden ser de corto o de largo alcance. En el caso concreto de las macromoléculas, el modelo de configuración más general es el de ovillada al azar, con lo cual, y debido a su gran tamaño, las interacciones de largo alcance no solo son intermoleculares, como en las sustancias monoméricas, sino que también son de naturaleza intramolecular, es decir, entre grupos atómicos de una misma macromolécula que están separados por algunos enlaces de valencia.

Las dimensiones de la cadena polimérica se verán influenciadas por ambos tipos de interacciones, así como por la fuerza osmótica del disolvente, si la macromolécula está disuelta.

Los dos parámetros más empleados para expresar las dimensiones son la distancia extremo-extremo (r) y el radio de giro (s). Como ambos parámetros fluctúan con el tiempo, se definen las correspondientes magnitudes cuadráticas medias: $(\bar{r}^2)^{1/2}$ y $(\bar{s}^2)^{1/2}$.

En ausencia de todo tipo de interacción, exceptuando el enlace covalente que une los átomos, se ha demostrado estadísticamente (8,40)

$$(\bar{r}_{00}^2) = nl^2 \quad (\text{II-36})$$

en donde "n" es el número de enlaces, "l" es la longitud de enlace y el subíndice doble cero indica la ausencia de todo tipo de interacción.

Si se considera ahora que la cadena tiene libre rotación, -

pero, los ángulos están restringidos por el propio ángulo de enlace, se habla de cadena con libre rotación, que, para polímeros vinílicos, cumple la relación:

$$(\bar{r}_f^2) = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} = 2 nl^2 \quad (\text{II-37})$$

Si se tienen en cuenta las interacciones de corto alcance, se habla entonces de cadena no perturbada entendiendo por tal aquella cadena no perturbada por interacciones de largo alcance. Incluyendo, pues, restricciones conformacionales en la rotación, la dimensión de la cadena no perturbada toma el valor:

$$(\bar{r}_o^2) = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \frac{1 + \cos\phi}{1 - \cos\phi} \quad (\text{II-38})$$

en donde se toma el valor medio de la función $\cos\phi$, que se hace cero para la libre rotación, ya que los valores positivos y negativos de ϕ son igualmente probables.

Flory (8) y Kurata y Stockmayer (41) introdujeron el llamado factor de conformación, σ , en la forma:

$$\sigma^2 = (\bar{r}_o^2) / (\bar{r}_f^2) \quad (\text{II-39})$$

que da idea del impedimento de las rotaciones alrededor del enlace principal, es decir, de la rigidez de las cadenas.

Cuando la macromolécula está en disolución, la fuerza osmótica del disolvente tratará de expandirla. Esta expansión se contrarresta con las fuerzas elásticas del polímero que tienden a devolverlo a su conformación menos energética. Cuando dos segmentos de la cadena se acercan, se repelen con las llamadas fuerzas

de largo alcance. El efecto se puede expresar también como que dos segmentos no pueden ocupar al mismo tiempo el mismo lugar, por lo que se entiende como efecto del volumen excluido.

En suma, una cadena polimérica real, con interacciones de corto y largo alcance, tiende a expandirse, tanto más cuando mejor sea el disolvente. Flory introdujo el factor de expansión, de tal forma que:

$$(\bar{r}^2) = (\bar{r}_0^2) \cdot \alpha^2 \quad (\text{II-40})$$

Hay varios métodos para determinar las dimensiones no perturbadas: dispersión de luz, rayos X, y viscosimétricos.

Las dimensiones de la cadena están relacionadas con la viscosidad a través de la fórmula de Flory-Fox:

$$[\eta] = K M^{1/2} \alpha^3 \quad (\text{II-41})$$

en donde:

$$K = \phi \cdot A^3 = \phi \cdot \frac{\bar{r}_0^2}{M}^{3/2} \quad (\text{II-42})$$

siendo ϕ la constante hidrodinámica de Flory, cuyo valor difiere según las diferentes teorías (42).

El efecto del volumen excluido se hace nulo en un disolvente a una determinada temperatura, Θ , y entonces, el factor de expansión vale la unidad, es decir, en esas condiciones se obtienen las dimensiones de la cadena sin perturbar. En este caso:

$$[\eta]_{\theta} = K M^{1/2} \quad (\text{II-43})$$

Con ayuda de las ecuaciones (II-42) y (II-43) pueden calcularse las dimensiones sin perturbar de una macromolécula, en un disolvente a la temperatura θ .

Pero no siempre es posible encontrar para un polímero un disolvente cuya temperatura θ sea tal que se pueda trabajar en ella fácilmente. En este caso hay que evaluar α para calcular la dimensión no perturbada con ayuda de las ecuaciones (II-41) y la (II-42). Para ello se pueden emplear diversos métodos, unos basados en la extrapolación a peso molecular cero (41,42) y otros a partir de datos osmométricos, en donde se evita la extrapolación (43).

En cualquier caso, una vez conocida la dimensión de la cadena no perturbada por interacciones de largo alcance, se tiene una buena idea de la flexibilidad de la macromolécula.

Comunmente se suele utilizar la llamada relación característica para representar la flexibilidad de una macromolécula. Se define como la relación entre la dimensión no perturbada, (\bar{r}_0^2) , y el producto nl^2 , por lo que representa el factor en que la dimensión no perturbada de la cadena difiere del que tendría en ausencia de todo tipo de interacción.

La relación característica, como medida de la extensión espacial de la cadena, puede dividirse en dos contribuciones (44), una termodinámica y la otra estructural. La primera es debido a las preferencias conformacionales a causa de las diferencias energéticas entre los diversos estados rotacionales accesibles, -

mientras que la segunda está determinada por los ángulos de enlace y la localización de los estados rotacionales.

La contribución termodinámica se puede representar mediante la función de partición configuracional, Z , o bien mediante la entropía configuracional, S .

La función de partición configuracional se calcula a partir de las matrices que contienen los pesos estadísticos de las conformaciones posibles de cada par de enlaces del esqueleto (45). La entropía configuracional deriva de Z mediante la expresión -- (44,46)

$$S = R \ln z + RT(d \ln z/dT) \quad (II-44)$$

en donde z es la función de partición configuracional por enlace de esqueleto.

Ya que z no tiene la contribución estructural, sólo sirve para caracterizar cualitativamente la flexibilidad de las cadenas en el caso de polímeros de estructura similar. Es decir, para un análisis cuantitativo, se debe utilizar la dimensión no perturbada, pues el uso de z en ese sentido es bastante limitado (44).

La familia de los polióxidos lineales de fórmula general $\left[(\text{CH}_2)_y - \text{O} \right]_n$ son polímeros de estructura química relativamente regular y simple, apropiados para el estudio del efecto de la estructura y las propiedades estadísticas. De ahí que hayan sido hechos numerosos estudios de sus dimensiones determinadas experimentalmente (37,45,47-53) o bien aplicando la --

teoría del estado isomérico rotacional (45, 54-57)

Igualmente ha sido calculado el valor de la función de partición y la entropía configuracional de la serie (44).

En el caso concreto del polióxido de trimetileno, han sido realizados diversos estudios de sus dimensiones y propiedades -- configuracionales (37,49,50,55).

En la serie de los poliéteres lineales, la fracción de enlaces que prefiere las conformaciones trans viene dada, excepto para el caso del polióxido de etileno (37) por la expresión --- $(y-1)/(y+1)$, siendo y el número de grupos metileno de la unidad estructural. Así pues, el polióxido de trimetileno es el único -- miembro de la serie en el que el número de enlaces que prefieren conformaciones gauche es el mismo que el de trans, por lo que su relación característica es la más baja de la serie, mientras que el valor de la función de partición configuracional presenta un máximo en él (44). En cambio, el valor de la entropía configuracional, apenas experimenta variación, si se exceptúa el caso del polióxido de metileno (44). La causa está en que cuanto mayor es la posibilidad de configuraciones accesibles, menor es su incremento con la temperatura (44).

En cuanto al PDMO, no ha sido reportado hasta el presente -- el valor de su relación característica determinada experimentalmente, aunque sí se ha calculado a partir del estado isomérico rotacional (58).

Es de gran interés, por tanto, la determinación de su relación característica, para compararla con la del PTO y estudiar -- el efecto que los sustituyentes metilo introducen, en relación -- con su homólogo lineal.

II-3a.- PARTE EXPERIMENTAL

Un polímero con una distribución estrecha de pesos moleculares ofrece una serie de ventajas en cuanto a sus aplicaciones -- tecnológicas y facilita su estudio físico-químico. La gran mayoría de las propiedades físico-químicas en polímeros, como por ejemplo los coeficientes del virial o la cinética de cristalización, dependen del peso molecular y su distribución. De ello se deduce que es muy interesante disponer de fracciones en un amplio intervalo de pesos moleculares y que sean lo más homogéneas posible en cuanto al tamaño molecular.

El fraccionamiento ideal consistiría en separar todas las macromoléculas de grado de polimerización "i" de las de tamaño "i+1" e "i-1", lo cual, obviamente, es imposible, ya que no hay ningún procedimiento físico ni químico que permita distinguir entre las macromoléculas de tamaño "i" e "i-1".

Así pues, dentro de cada fracción existirá una distribución de pesos moleculares, pero mucho más estrecha que la original.

Existen numerosos métodos de fraccionamiento (59) : precipitación fraccionada, fraccionamiento cromatográfico, GPC, etc.

La precipitación fraccionada es el método que menos complicaciones experimentales y equipo de laboratorio requiere. Puede abordarse por tres métodos: adición de un precipitante, eliminación del disolvente por evaporación y descenso de la temperatura del sistema.

El poder de disolución de un líquido sobre un polímero se expresa en términos del parámetro de interacción, χ de Flory (8):

se considera disolvente si X es menor que 0,5 y no disolvente si es superior.

Se producirá, pues separación de fases cuando el valor de X supere un valor crítico, X_c , que depende del peso molecular según la ecuación (II-10).

El valor de X_c se aumenta respectivamente en los tres métodos anteriores mediante adición de precipitante (con X superior al del disolvente), por aumento de la concentración de polímero o por descenso de la temperatura (pues X viene afectado de un coeficiente de temperatura negativo).

Según Flory (8), el factor de eficiencia del fraccionamiento, ϵ , crece en proporción al logaritmo del cociente entre la fase que sobrenada, V' , y la fase precipitada, V , es decir:

$$\epsilon = \frac{1}{4} \ln(V' / V) \quad (\text{II-45})$$

Por lo tanto, para una mejor eficiencia hay que aumentar la fase sobrenadante y disminuir la precipitada. Lo primero conlleva problemas técnicos y lo segundo, fracciones tan pequeñas que apenas se pueden estudiar sus propiedades.

De ahí que generalmente se utilizan de principio concentraciones del 1% y se sacan alrededor de 10 fracciones, lo más parecidas posible en tamaño.

La polimerización para fraccionamiento del oxetano se realizó en disolución de metilciclohexano utilizando hexafluoroantimonio de tricetiloxonio como catalizador. El polímero obtenido, unavez eliminado el disolvente, fue disuelto en acetona y preci-

pitado con metanol. Posteriormente se secó a vacío y se disolvió de nuevo en acetona, filtrándose la solución a un erlenmeyer e introduciéndolo en un baño termostatzado a 25°C. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se le añadió una pequeña cantidad de - precipitante (metanol), lentamente y con agitación, hasta aparición de turbidez, añadiéndose después un pequeño exceso. Acto se guido, se colocó en otro baño a una temperatura de 35°C, hasta - que se observó la desaparición de turbidez. En ese momento se colocó de nuevo en el baño a 25°C y se dejó reposar el matraz inclinado durante 24 horas, al cabo de las cuales, el gel insoluble de positado en el fondo se separó por decantación. Las fracciones - extraídas se secaron a vacío y se disolvieron en benceno para su liofilización.

Las demás fracciones se obtuvieron de forma análoga, pero a partir de la sexta, debido al gran volumen de metanol que había que utilizar, se cambió a agua como precipitante. En total se ob tuvieron ocho fracciones.

En cuanto al PDMO, fue obtenido mediante polimerización en solución de cloruro de metileno utilizando hexafluoroantimoniato de trietiloxonio como catalizador.

El procedimiento de fraccionamiento fue el mismo que para - el PTO, utilizando ciclohexano como disolvente y etanol como pre cipitante para todas las fracciones, que en total fueron cinco.

La caracterización de las fracciones se llevó a cabo mediante la medida de las respectivas viscosidades intrínsecas y pesos moleculares promedios en número.

La viscosidad intrínseca constituye una buena forma de ca--

racterizar las fracciones debido a que cuanto mayor es el peso molecular mayor es la viscosidad que presentan (60). La relación entre estas dos magnitudes constituye la ecuación viscosimétrica (61,62):

$$[\eta] = K \bar{M}_n^a \quad (\text{II-46})$$

en donde "K" y "a" son constantes para cada par polímero-disolvente a una determinada temperatura, y en un gran intervalo de pesos moleculares.

Los valores de "a" suelen oscilar, para macromoléculas flexibles, entre 0,5, para malos disolventes y 0,8 para buenos disolventes, si bien es cierto que estos valores no son constantes para todos los pesos moleculares porque puede variar la forma que adopte la macromolécula.

La viscosidad intrínseca se obtiene por los habituales métodos: el de Huggins (63):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_1 [\eta]^2 c \quad (\text{II-47})$$

y el de Kraemer (64):

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - K_2 [\eta]^2 c \quad (\text{II-48})$$

en donde η_r es la viscosidad relativa del polímero respecto al disolvente, η_{sp} es la viscosidad específica igual a $\eta_r - 1$ y $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, obtenida por cualquiera de los dos métodos anteriores, al extrapolar a concentración cero. Ambos métodos deben conducir al mismo valor de la viscosidad in-

trínseca y además debe cumplirse $K_1 + K_2 = 0,5$.

Las viscosidades intrínsecas fueron determinadas en un viscosímetro del tipo Ubbelohde, utilizando, en el caso del PTO, -- benceno como disolvente a la temperatura de $30 \pm 0,01^\circ\text{C}$ ($t_0 = 152$ seg), y, en el caso del PDMO, ciclohexano a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ ($t_0 = 262$ seg).

Otra forma de caracterización consiste en la medida de los pesos moleculares.

Los pesos moleculares promedio en número pueden determinarse mediante osmometría de presión de vapor o por osmometría de membrana.

La medida de pesos moleculares promedios en número inferiores a 18.000 se realizó en un osmómetro de presión de vapor --- Knauer, utilizando disoluciones de polímero en cloroformo a 37°C en concentración entre 2 y 16 gr/l.

El método se basa en la diferencia de presión de vapor existente entre una disolución y el disolvente puro. Si ambos están en un medio saturado de disolvente, condensará disolvente en ambos, pero a velocidades diferentes. Mediante un termopar se determina la variación de resistencia producida por la diferencia de temperatura entre el disolvente y la disolución. Esta variación se puede representar en términos de los coeficientes del vi rial en la forma:

$$\frac{\Delta R}{c} = \frac{K}{M_n} (1 + A_2 c + \dots) \quad (\text{II-49})$$

en donde ΔR es la diferencia de resistencia y K es la constante del aparato.

A concentración cero tendremos:

$$\bar{M}_n = K \frac{1}{\left\{ \frac{\Delta R}{c} \right\}_{c \rightarrow 0}} \quad (\text{II-50})$$

Los pesos moleculares superiores a 18.000 se midieron en un osmómetro de membrana Hewlet-Packard 502 a 25°C, utilizando membranas de celulosa previamente acondicionadas.

Si entre una disolución y el disolvente puro colocamos una membrana semipermeable, debido a la diferencia en el potencial químico de ambas tiene lugar un paso de disolvente puro hacia la disolución hasta lograr el equilibrio, en el cual, la diferencia de presiones se conoce como presión osmótica, que, en términos de virial viene dada por:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} (1 + A_2 c + \dots) \quad (\text{II-51})$$

Si nos quedamos con los dos primeros términos, una representación de π/c frente a c dará una línea recta de cuya ordenada en el origen deduciremos el valor de \bar{M}_n , y de su pendiente, el segundo coeficiente del virial.

Es normal que la presión osmótica se dé en centímetros de disolvente por lo que entonces el valor de R será:

$$R' = \frac{1033 R}{d} \quad (\text{II-52})$$

en donde R es la constante de los gases: 0,082 atm.l/mol °K, d es la densidad del disolvente y 1033 es el valor de una atmósfera de presión en centímetros de agua.

El disolvente utilizado fue tolueno para el PTO, y ciclohexano para el PDMO, utilizando concentraciones entre 0,8 y 12 -- gr/l.

En las formas anteriores se midieron los pesos moleculares de las cinco fracciones obtenidas en el primer fraccionamiento - del PDMO, así como las fracciones tercera, séptima y octava del PTO, que fueron las utilizadas posteriormente para la cinética - de cristalización. Las demás fracciones del PTO no fueron caracterizadas más que mediante la medida de la viscosidad intrínseca ya que, al encontrarse reportada la ecuación viscosimétrica del PTO (37) en benceno a 30°, el peso molecular se calculó a partir de ella, al encontrarse que las fracciones caracterizadas con--- cuerda bastante bien con dicha ecuación.

II-3b.- RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos finales de fraccionamiento y caracterización pueden verse en las tablas II-2 y II-3. En ellas, W_i es la fracción en peso, K_1 y K_2 son las constantes de las ecuaciones de Huggins y Kracmer e $I(M_i)$ es la función integral. Esta función ha sido calculada por el método de Schulz (65) en la forma:

$$I(M_i) = \frac{1}{2} W_i - \sum_{j=1}^{i-1} W_j \quad (\text{II-53})$$

excepto para la fracción de más alto peso molecular, pues entonces (65):

$$I(M_k) = \sum_{j=1}^{k-1} W_j \quad (\text{II-54})$$

Las curvas de frecuencia se han obtenido mediante derivación gráfica de la curva integral y ambas pueden observarse en las figuras II-4 y II-5.

Las distribuciones obtenidas son aproximadamente gaussianas de acuerdo con la suposición en que se basa el método aplicado.

En cuanto a la distribución de pesos moleculares, sabiendo que:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum (W_j / M_j)} \quad (\text{II-55})$$

y

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_j M_j}{\sum W_j} \quad (\text{II-56})$$

TABLA II-4

Fraccionamiento y caracterización del PTO

Fracción	W_i	$[\eta] \text{ (dl/g)}$	$10^{-5} M_i$	$10^7 W_i / M_i$	$10^{-3} W_i M_i$	$K_1 + K_2$	$I(M_i)$
1F1	0,0869	2,30	1,83	4,75	15,90	0,507	0,9131
1F2	0,0731	2,14	1,70	4,30	12,43	0,511	0,8766
1F3	0,1421	1,98	1,57	9,05	22,31	0,516	0,7690
1F4	0,0910	1,48	1,05	8,67	19,56	0,502	0,6524
1F5	0,0710	1,48	1,05	8,67	19,56	0,530	0,5614
1F6	0,2786	1,01	0,660	42,21	18,39	0,530	0,3766
1F7	0,1559	0,714	0,440	35,43	6,86	0,506	0,1594
1F8	0,0814	0,373	0,192	42,40	1,56	0,510	0,0407

TABLA II-5

Fraccionamiento y caracterización del PDMO

Fracción	\overline{w}_i	$[\eta]_i$ (dl/g)	$\frac{10^{-4} M_i}{1}$	$\frac{10^5 \overline{w}_i / M_i}{1}$	$\frac{10^{-4} \overline{w}_i M_i}{1}$	$\frac{K_1 + K_2}{1}$	$\frac{I(\overline{M}_i)}{1}$
1E1	0,295	0,63	6,75	0,437	1,991	0,580	0,704
1E2	0,197	0,55	5,50	0,358	1,084	0,571	0,607
1E3	0,318	0,38	3,70	0,859	1,177	0,593	0,349
1E4	0,114	0,24	1,85	0,616	0,211	0,556	0,133
1E5	0,076	0,097	0,32	2,375	0,024	0,542	0,038

105

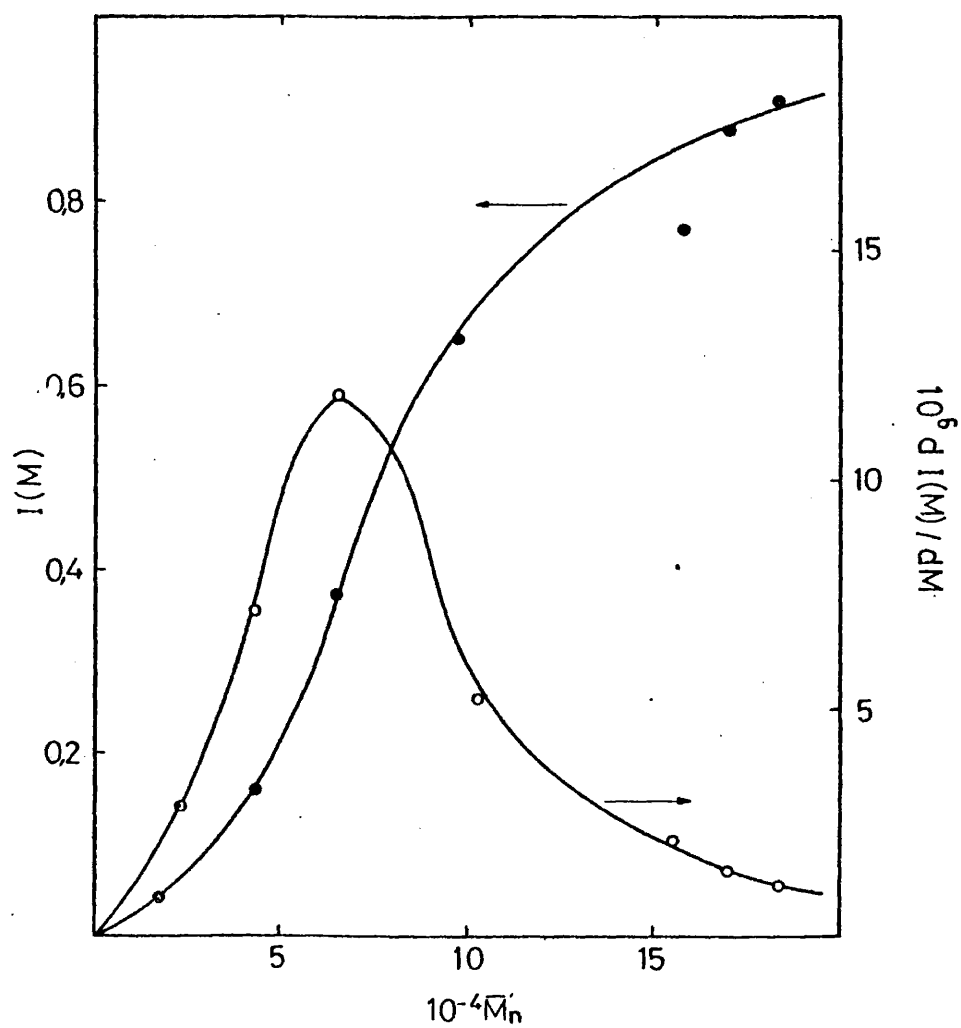


Fig II-4 : Curvas del fraccionamiento del PTO

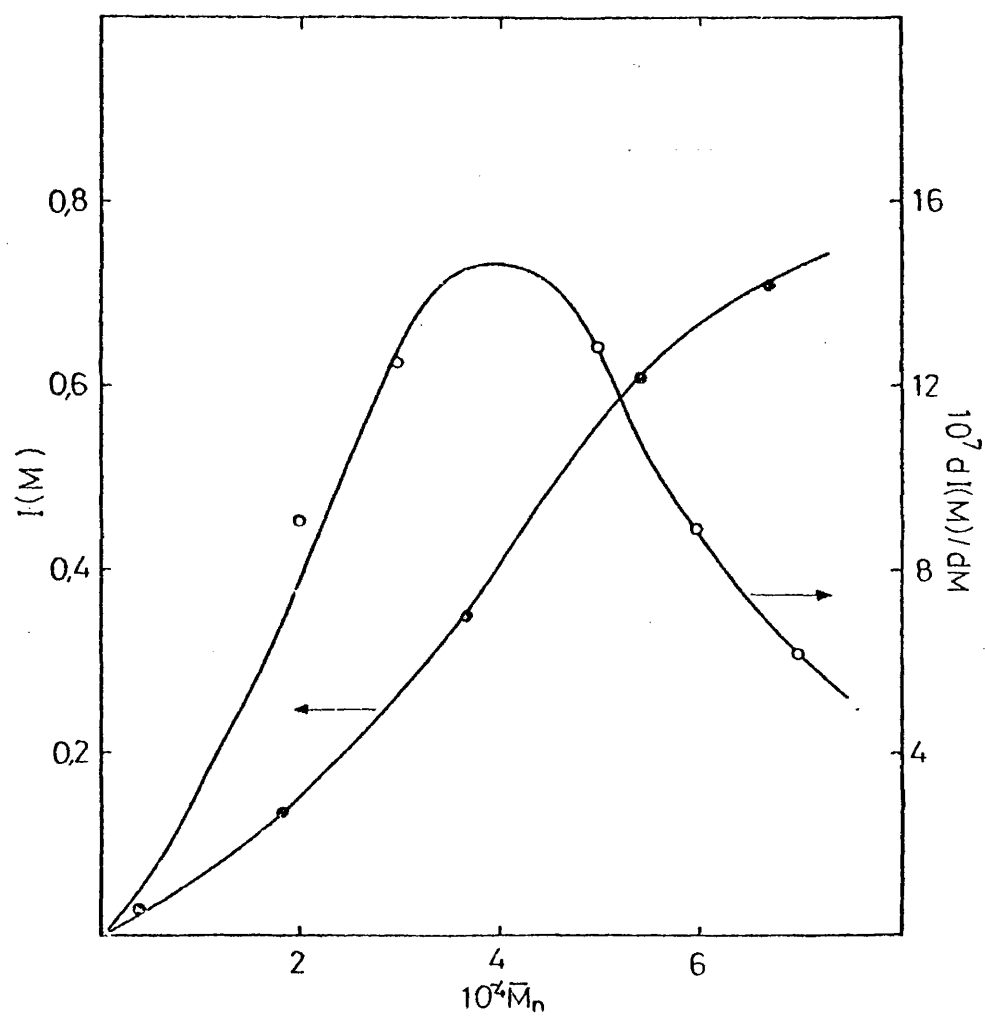


Fig II-5 : Curvas del fraccionamiento del PDMS

Se tiene, para el PTO el siguiente valor del índice de polidispersidad:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{9,66 \cdot 10^4}{6,43 \cdot 10^4} = 1,50$$

y para el PDMO:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{4,49 \cdot 10^4}{2,15 \cdot 10^4} = 2,09$$

Para determinar la ecuación viscosimétrica del PDMO, los pesos moleculares junto con la viscosidad intrínseca de las 5 fracciones del PDMO reportadas, así como de otras dos fracciones más de superior peso molecular obtenidas en otro fraccionamiento, se representan, en escala doble logarítmica, en la figura II-6. De ella se deduce la siguiente ecuación viscosimétrica para el PDMO en ciclohexano a 25°C:

$$[\eta] = 1,01 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0,79}$$

El alto valor del exponente indica que el ciclohexano es un muy buen disolvente para el PDMO, ya que el parámetro de solubilidad del ciclohexano, 8,25, está muy próximo al del PDMO, 7,9. Así, en la determinación experimental del parámetro de solubilidad del PDMO a partir de medidas de viscosidad intrínseca en varios disolventes, se ha obtenido una curva (fig. II-2) en la cual el valor resultante en ciclohexano está bastante próximo al máximo de viscosidad, cuyo valor correspondiente se asume como parámetro de solubilidad del polímero. Esta es, pues, una diferencia re

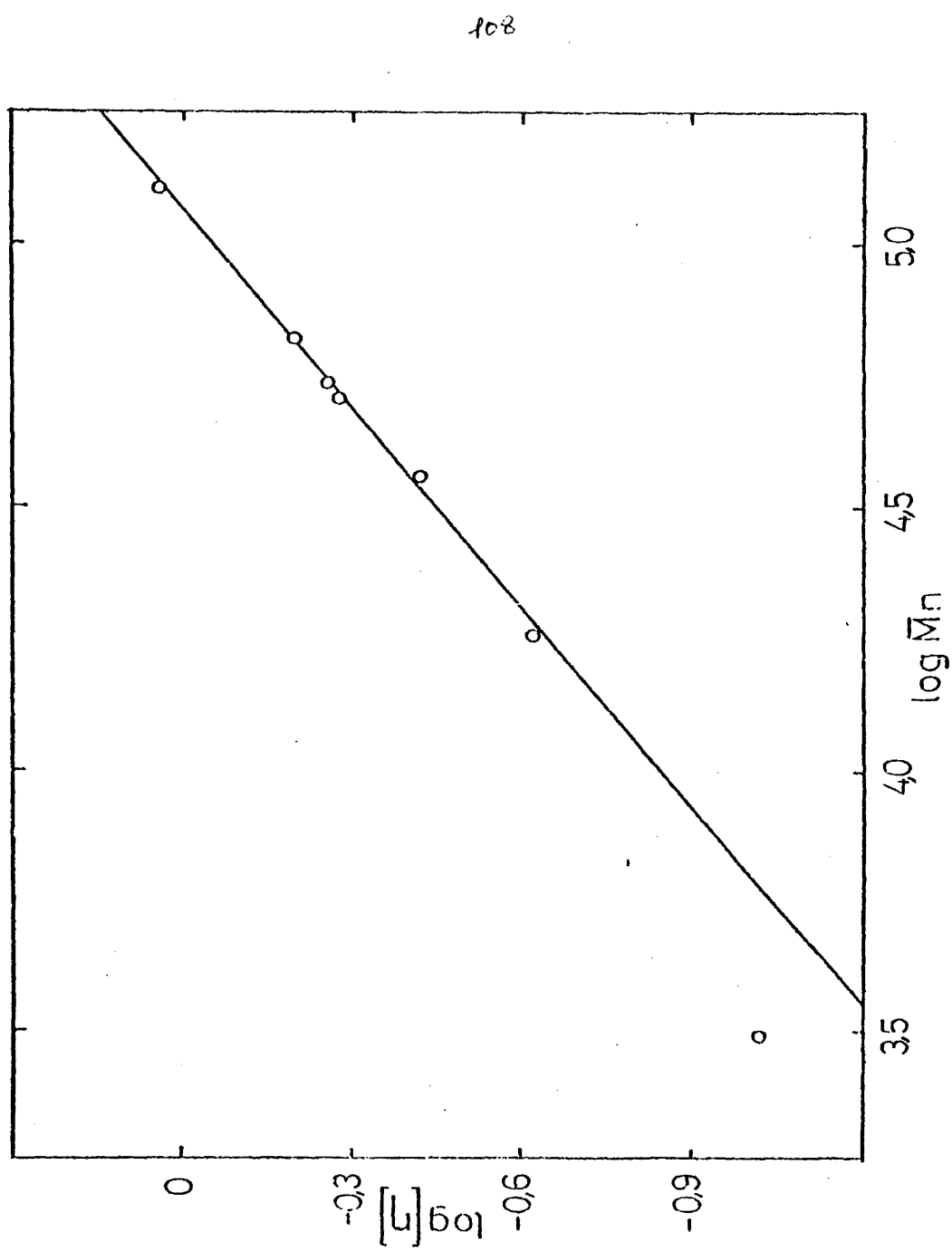


Fig II-6 : Ecuación viscosimétrica del PDMS en ciclohexano a 25°C

marcable en el comportamiento de solubilidad de los dos polioxetanos, pues el ciclohexano es disolvente 0 a 27°C del PTO.

El punto correspondiente a la fracción de más bajo peso molecular (fig. II-6) se aparta totalmente de la recta común, seguramente debido al hecho de que para su determinación se ha utilizado el método de osmometría de vapor, mientras que las demás fueron medidas en un osmómetro de membrana.

Las dimensiones de la cadena sin perturbar de PDMO fueron calculadas a partir de los datos osmométricos obtenidos en disolución del polímero en ciclohexano a 25°C.

La representación de π/c frente a c para las fracciones estudiadas puede verse en la figura II-7. En ella se observa que la representación es lineal para todas las fracciones excepto la de mayor peso molecular, la cual sí se ajusta a una línea recta al representar el valor $(\pi/c)^{1/2}$ frente a la concentración. Por tanto, las primeras fracciones cumplen la relación:

$$\pi/c = RT (M_n^{-1} + A_2 C) \quad (\text{II-57})$$

por lo que el peso molecular, M_n , y el segundo coeficiente del virial, A_2 , pueden obtenerse, respectivamente de la ordenada en el origen y de la pendiente de las rectas. La fracción de más alto peso molecular, en cambio, se ajusta a la relación (8):

$$(\pi/c)^{1/2} = (RT/M_n)^{1/2} + (RT/M_n)^{1/2} \cdot A_2 c/2 \quad (\text{II-58})$$

que permite también obtener los valores de M_n y A_2 de la ordenada en el origen y de la pendiente. La relación (II-58), según --

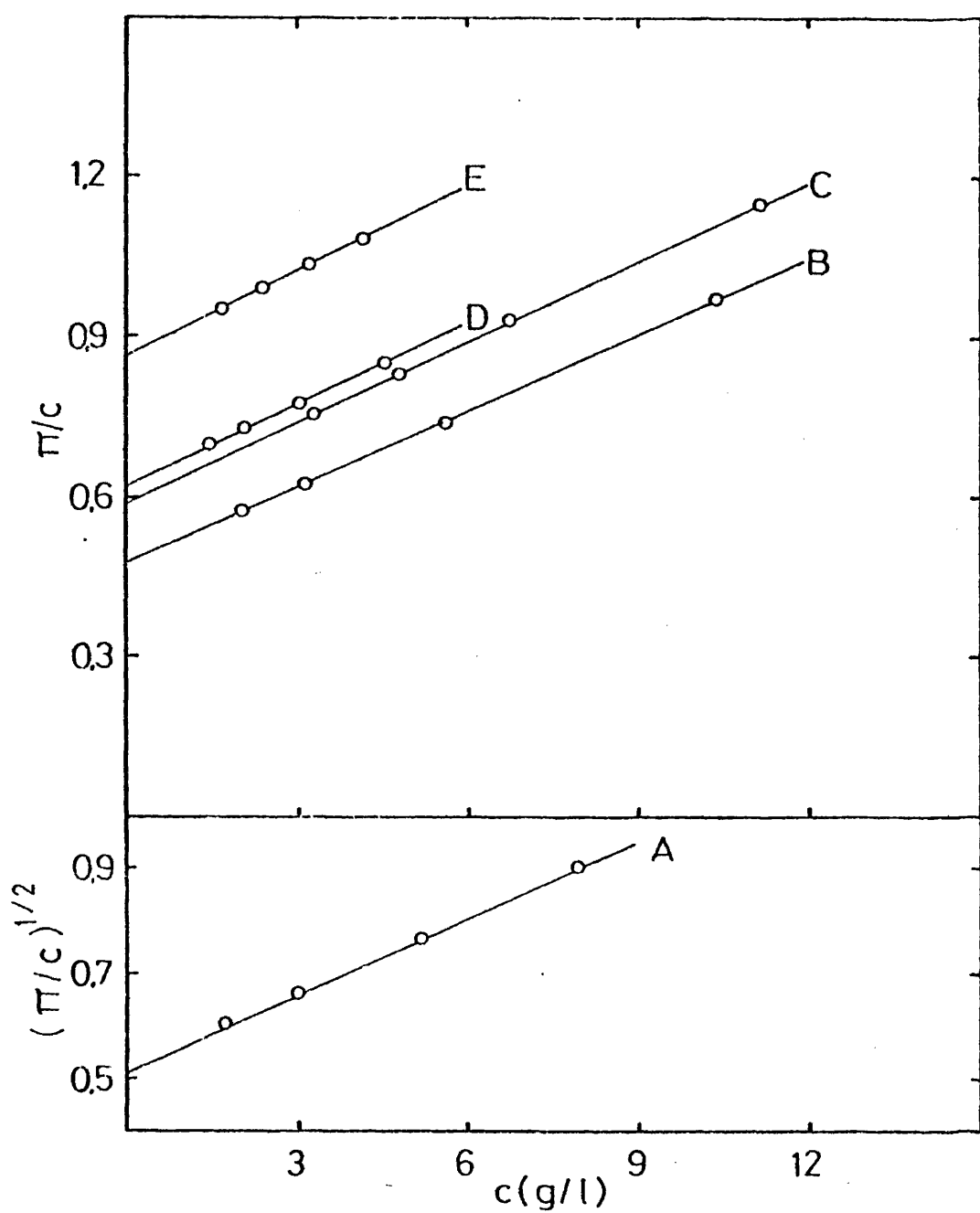


Fig II-7 : Datos osmométricos de las fracciones de PDMO
de la tabla II-6

Flory (8) sólo es aplicable a los valores en que $(\pi/c) < 3(\pi/c)_0$.

En la tabla II-6 se presentan los valores obtenidos del peso molecular y el segundo coeficiente del virial, así como las viscosidades intrínsecas obtenidas en disolución de ciclohexano a 25°C. Los valores de A_2 se observa que, mayoritariamente, aumentan al disminuir el M_n (8).

A partir de estos valores es posible calcular el factor de expansión de la cadena de polímero, mediante la ecuación de Orofino y Flory (43):

$$\ln\{1 + 0,8862 (\alpha^2 - 1)\} = 2,519 \cdot 10^{-24} A_2 M_n / [\eta] \quad (\text{II-59})$$

en donde la constante hidrodinámica ϕ se tomó igual a $2,1 \cdot 10^{21}$ - dl/mol cm³, que corresponde al valor en buenos disolventes termodinámicamente (8,37,68).

TABLA II-6

Dimensiones de la cadena de PDMO

Fracción	$[\eta]$ (dl/g)	$10^{-4} M_n$	$10^3 A_2$ (cm ³ .mol/g)	α	$\frac{(\bar{r}^2)_0}{n l^2}$
A	1,09	13,00	1,55	2,26	4,35
B	0,63	6,75	1,48	1,57	4,37
C	0,55	5,50	1,54	1,56	4,31
D	0,53	5,20	1,56	1,55	4,41
E	0,37	3,70	1,62	1,55	4,91
F	0,24	1,85	1,59	1,43	4,12

Los valores de α así obtenidos pueden verse en la tabla II-6. A partir de ellos mediante las ecuaciones (II-41) y (II-42) sabiendo que $n = 4(M/M_0)$ y tomando para la longitud de enlace cuadrática media el valor $l^2 = 2,19 \text{ \AA}^2$ (37), se obtienen los correspondientes valores para la relación característica $(\bar{r}^2)_0/nl^2$, reportados en la Tabla II-6. El valor medio obtenido es $4,25 \pm 0,17$, que concuerda muy bien con el valor 4,2 obtenido teóricamente (58).

En cuanto a la relación característica del PTO, ha sido determinada en un buen disolvente (37) y en disolvente en condiciones θ (50). Los valores reportados son, respectivamente, 3,94 y 3,86, que indican que la molécula de PTO es extraordinariamente compacta, como consecuencia del alto grado de libertad de los enlaces para adoptar diversas conformaciones.

La molécula de PDMO también presenta un valor bajo de la relación característica, pero sensiblemente superior al del PTO, como consecuencia del efecto que introducen los grupos metilo sobre la estabilidad de las conformaciones. Estudios previos (69, 70) han mostrado que la dimensión perturbada es menos sensible a la estructura que el momento dipolar, debido a que, generalmente los enlaces del esqueleto pueden variar más en su polaridad que en su distancia (70). Así, los valores de la relación $(\bar{\mu}^2)/nm^2$ para el PTO (71) y PDMO (58) son respectivamente, 0,42 y 0,25, es decir la diferencia es bastante más marcada que en la relación característica.

En los modelos moleculares se observa ya claramente los efectos estéricos de los grupos metilo. Así, la interacción entre los grupos metilero y metilo separados por tres enlaces conduce

a una energía repulsiva tal que no permite libertad de rotación y los enlaces C-O, según el estudio teórico aplicando el estado isomérico rotacional (58) adopta siempre la conformación "trans". En cambio, en el PTO, los estados "gauche" alrededor del enlace C-O tienen una energía de sólo 0,9 Kcal/mol más alta que los estados "trans" (54,71) por lo que existe una importante probabilidad de que los enlaces C-O se encuentren en estados "gauche", mostrando pues, únicamente una ligera preferencia por los estados "trans".

En cuanto a los enlaces C-C, en ambos polímeros muestran -- una mayor preferencia por los estados "gauche" como consecuencia de las interacciones entre los grupos metileno y los átomos de oxígeno. Sin embargo, la preferencia es más acusada en el PDMO, debido a la presencia de los grupos metilo (58), mientras que en el PTO la energía asociada a los estados "gauche" de los enlaces C-C es sólo -0,4 Kcal/mol (54).

En resumen, en la molécula de PTO todos los enlaces tienen probabilidades no demasiado diferentes para adoptar cualquier -- conformación, mientras que en el PDMO, los enlaces C-O siempre -- están en posición "trans" y los enlaces C-C adoptan preferente-- mente estados "gauche", como consecuencia de lo cual resulta una mayor rigidez en la cadena del PDMO con respecto a la del PTO. -- Sin embargo, el hecho de que la proporción de estados "trans" en el PDMO sea prácticamente 1/2 hace que también sea una molécula bastante compacta, con una baja relación característica.

44

BIBLIOGRAFIA CORRESPONDIENTE AL CAPITULO II

- 1.- M. Diaz-Peña "Fuerzas Intermoleculares", Monografía, Secretaría General de los Estados Americano, Washington D. C. - (1979)
- 2.- W. R. Moore, "An Introduction to Polymer Chemistry", University of London Press. Ltd., Londres (1973)
- 3.- W. Gordy, J. Chem. Phys., 8, 170 (1940)
- 4.- W. Gordy, J. Chem. Phys., 8, 204 (1941)
- 5.- G. Allen, G. Gee y G. J. Wilson, Polymer, 1, 456 (1960)
- 6.- G. Allen, G. Gee y G. J. Wilson, Polymer, 1, 467 (1960)
- 7.- J. Hildebrand, y R. Scott, "The solubility of Nonelectrolytes", 3ª ed., Reinhold Publishing Corp., New York (1950)
- 8.- P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell - University Press, Ithaca, New York, (1953)
- 9.- P. J. Flory, J. Chem. Phys. 9, 660 (1941); 10, 51 (1942)
- 10.- M. L. Huggins, J. Chem. Phys. 9, 440 (1941)
- 11.- R. L. Scott, M. Magat, J. Chem. Phys., 13, 172 (1945)
- 12.- P. J. Small, J. Appl. Chem., 3, 71 (1953)
- 13.- J. Brandrup y E. H. Immergut, "Polymer Handbook", J. Wiley Inters., New York (1974)
- 14.- K. L. Hoy, J. Paint Technol., 42, 76 (1970)
- 15.- D. W. Van Krevelen y P. J. Hoftyzer, "Properties of Polymers Correlations With Chemical Structure", Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1972)
- 16.- R. F. Fedors, Polym. Eng. and Sci., 14, 147 (1974)
- 17.- G. Gee, Trans. Faraday Soc., 38, 418 (1942)
- 18.- C. M. Bristow y W. F. Watson, Trans. Faraday Soc 54, 1742 (1958)

- 19.- K. W. Suh y D. K. Clarke, J. Polym. Sci, A1, 5, 1671 --
(1967)
- 20.- J. E. Guillet, J. Macromol. Sci. Chem, 4, 1669 (1970)
- 21.- N. F. Brockmeir, R. W. McCoy y J. A. Meyer, Macromolecu--
les, 5, 464 (1972)
- 22.- N. F. Brockmeir, R. W. McCoy y J. A. Meyer, Macromolecu--
les, 6, 176 (1972)
- 23.- G. Di Paola-Baranyi y J. E. Guillet, Macromolecules, 11,
228 (1978)
- 24.- G. Di Paola-Baranyi, J. E. Guillet, J. Klein y H. E. Jeve
rien, J. Chromatogr., 166, 349 (1978)
- 25.- K. Ito y J. E. Guillet, Macromolecules, 12, 1163 (1979)
- 26.- H. Burrell, Offic. Dig., 27, 726 (1955)
- 27.- H. Burrell, Offic. Dig., 29, 1159 (1957)
- 28.- R. F. Blanks y J. M. Pransnitz, Ind. Eng. Chem., Fundam.
3, 1 (1964)
- 29.- J. L. Gardon, J. Paint Technol., 38, 43 (1966)
- 30.- C. M. Hansen, J. Paint Technol., 39, 104 (1967)
- 31.- C. M. Hansen, J. Paint Technol., 39, 505 (1967)
- 32.- C. M. Hansen y K. Skaarup, 39, 511 (1967)
- 33.- C. M. Hansen, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 8,2
(1969)
- 34.- D. Mangaraj, S. Bhatnagar y S. B. Rath, Makromol. Chem.,
67, 75 (1963)
- 35.- R. L. Scott y M. Magat, J. Chem. Phys., 13, 178 (1945)
- 36.- R. L. Scott y M. Magat, J. Polym. Sci., 4, 555 (1949)
- 37.- Y. Takahashi y J. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc, 98, 3756 --
(1976)
- 38.- D. M. Koenhen y C. A. Smolders, J. Appl. Polym. Sci., 19,

1163 (1975)

- 39.- J. L. Gardon, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 3, 843 (1968)
- 40.- C. Tandford, "Physical Chemistry of Macromolecules" Wiley, New York., (1961)
- 41.- M. Kurata y W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolym. Forsch 3, 196 (1963)
- 42.- H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solution", Harper and Row, Pub., New York (1971)
- 43.- T. A. Orofino y P. J. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067 -- (1957)
- 44.- J. E. Mark, J. Chem. Phys., 67, 3300 (1977)
- 45.- P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York (1969)
- 46.- A. E. Tonelli, J. Chem. Phys., 52, 4749 (1970)
- 47.- W. H. Stockmayer y L. L. Chan, J. Polym. Sci., A2, 4, 437 (1966)
- 48.- D. R. Beech y C. Booth, J. Polym. Sci., A2, 7, 575 (1969)
- 49.- K. Yamamoto, A. Tergmoto y H. Fujita, Polymer, 7, 267 -- (1966)
- 50.- D. S. Chiu, Y. Takahashi y J. E. Mard, Polymer, 17, 670 -- (1976)
- 51.- J. M. Evans y M. B. Huglin, Makromol Chem., 127, 141 --- (1969)
- 52.- K. Yamamoto y H. Fujita, Polymer, 7, 557 (1966)
- 53.- K. Yamamoto y H. Fujita, Polymer, 8, 517 (1967)
- 54.- A. Abe y J. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 98, 6468 (1976)
- 55.- J. E. Mark, J. Polym. Sci., B, 4, 825 (1966)
- 56.- E. Riande, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed, 14 2231 (1976)

- 57.- E. Riande, Makromol.Chem., 178, 2001 (1977)
- 58.- E. Saiz, E. Riande, J. Guzmán y J. de Abajo, J. Chem.----
Phys., 73, 958 (1980)
- 59.- M. J. R. Cantow, "Polymer Fractionation", Academic Press,
New York, (1967)
- 60.- G. M. Guzmán, "Aportación al estudio del peso molecular y
de la distribución de pesos moleculares", Madrid (1955)
- 61.- "Determination of Molecular Weights of High Polymer" Is--
rael Program for Scientific Translations. Jerusalem (1963)
- 62.- H. Standinger, Chem. Rev., 44, 7 (1949)
- 63.- M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716 (1942)
- 64.- E. D. Kraemer, Ind. Eng. Chem., 30, 1200 (1938)
- 65.- G. V. Schulz, Z, Physik. Chem., B47, 155 (1940)
- 66.- C. Rossi, U. Bianchi y E. Bianchi, Makromol. Chem., 41, 31
(1960)
- 67.- T. Altares, Jr, D. P. Wyman y V. R. Allen, J. Polym. Sci,
A, 2, 4533 (1964)
- 68.- G. C. Berry, J. Chem. Phys., 46, 1338 (1967)
- 69.- J. E. Mark, Acc. Chem. Res., 7, 218 (1974)
- 70.- E. Riande, E. Saiz y J. E. Mark, Macromolecules, 13, 448
(1980)
- 71.- J. E. Mark y D. S. Chiu, J. Chem. Phys, 66, 190 (1977)

III

CAPITULO III

TRANSICIONES TERMICAS

CAPITULO IIITRANSICIONES TERMICASIII-1.- INTRODUCCION

Al calentar una sustancia polimérica, su comportamiento depende sustancialmente de las características generales de la misma. Las distintas clases de transiciones que tienen lugar pueden agruparse en tres clases: transiciones isofásicas, difásicas e interfásicas (1). De las transiciones isofásicas la más importante es la transición vítrea y de las difásicas, aquellas en las que tiene lugar un cambio de fase, la cristalización o la fusión de polímeros cristalinos son las más características. Es evidente que la fusión se presenta únicamente en polímeros cristalinos ya que representa la desaparición de todas las entidades ordenadas o cristalinas, pasando a la fase amorfa.

Sin embargo, las transiciones vitreas son características de la fase amorfa y, por tanto, son más importantes en polímeros amorfos, dándose con tanta mayor intensidad cuanto menor sea la cristalinidad del polímero.

El origen de esta transición está en la posibilidad de que la macromolécula alcance grados de libertad para la rotación de grupos atómicos determinados. A temperaturas muy bajas sólo existe la posibilidad de oscilaciones de los átomos alrededor de sus posiciones medias de equilibrio. Sin embargo, cuando se alcanza

la temperatura de transición vítrea, T_g , la amplitud de las oscilaciones es suficiente para que existan movimientos conjuntos al rededor de la posición de equilibrio. Es decir, por debajo de la T_g las cadenas de polímero pueden considerarse congeladas en sus posiciones y el polímero es frágil. Por encima de la T_g , sin embargo, el polímero se hace más flexible (2).

Asociado a cualquier tipo de transición hay un cambio en la propiedades físicas de la sustancia, como pueden ser el volumen específico, el coeficiente de expansión, propiedades dieléctricas y propiedades mecánicas.

El proceso de fusión de un cristal perfecto se rige por las leyes termodinámicas correspondientes a un proceso de primer orden, es decir, se cumple la ecuación:

$$\Delta F = \Delta H_u - T \Delta S_u \quad (\text{III-1})$$

que, cuando la temperatura es igual a la de fusión, T_m , se convierte en:

$$T_m = \Delta H_u / \Delta S_u \quad (\text{III-2})$$

o sea, la temperatura de fusión depende de un término entálpico y otro entrópico.

El término entálpico depende de las fuerzas intermoleculares o cohesivas, mientras que el término entrópico depende de la

flexibilidad de la cadena que posibilite la mayor o menor ordenación.

La entropía total de fusión puede ser dividida en dos contribuciones (3):

$$\Delta S_u = \Delta S_v + (\Delta S_u)_v \quad (\text{III-3})$$

en donde S_v es la contribución debida al cambio de volumen en la fusión y $(S_u)_v$ es el cambio de entropía a volumen constante.

El primer término puede calcularse de la forma (3,4):

$$\Delta S_v = \Delta V_u \alpha / \beta \quad (\text{III-4})$$

en donde α es el coeficiente de expansión térmica, β es la compresibilidad y ΔV_u , el incremento de volumen en la fusión.

Por otra parte, el segundo término en la ecuación (III-3) puede aproximarse (3) a la entropía configuracional, S_a , del polímero amorfo en estado fundido, que se supone igual a la de la cadena sin perturbar.

Se ha supuesto pues que el cristal posee un orden perfecto y su entropía es despreciable frente a la del amorfo.

El cálculo de S_a se realiza mediante la ecuación (3,5) :

$$S_a = R \left\{ \ln Z + (T/Z) (dZ/dT) \right\} \quad (\text{III-5})$$

en donde Z es la función de partición configuracional, cuyo cálculo y el de su derivada se hace según Flory (6).

Así pues:

$$\Delta S_u = \Delta V_u \quad \alpha/\beta + S_a \quad (\text{III-6})$$

Pero para que se cumpla la ecuación (III-1) es necesario -- que el potencial químico sea uniforme en toda la fase y únicamente sea función de la presión y la temperatura. Sólo así se obtiene una temperatura de fusión perfectamente definida.

Sin embargo, en sustancias poliméricas no ocurre así, pues se observa la existencia de una zona o intervalo de fusión y una dependencia de la temperatura de fusión con el tamaño de los -- cristales, con la cristalinidad de la muestra y con la temperatura de cristalización (7-10).

Para conseguir la máxima idealidad en el potencial químico, es necesario verificar la cristalización en condiciones tales -- que permitan la formación de regiones con el mayor ordenamiento posible, cosa que ocurre cristalizando a subenfriamientos mínimos y fundiendo a velocidades de calentamiento pequeñas, principalmente a temperaturas próximas a la de fusión. En tal caso se obtienen curvas de fusión estrechas y una temperatura de fusión perfectamente determinada, a la cual desaparecen los últimos -- cristallitos. La velocidad de calentamiento y la falta de conductividad térmica de la muestra polimérica pueden conducir a fenómenos de recristalización o de sobrecalentamiento, que pueden --

afectar a los valores de la T_m .

Por otra parte, se consiguen mejores curvas de fusión cuanto más estrecha sea la distribución de pesos moleculares.

La causa fundamental de que el potencial químico no se mantenga uniforme debe ser atribuida a la energía libre correspondiente a la separación de fases y a los extremos de la cadena. Si los extremos de la cadena no son tolerados por la celdilla -- cristalina no se consiguen buenas curvas de fusión aun en las -- mejores condiciones de idealidad. Esto fue tenido en cuenta por Flory (11-13), considerando que la región cristalina unida a los segmentos amorfos y a los extremos de la cadena debe excluirse -- del retículo cristalino, al tratarse de irregularidades estructurales que no pueden participar en la cristalización.

Así, la depresión en la temperatura de fusión con respecto a la del polímero 100% cristalino viene dada por:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \left(\frac{1+b}{x} \right) \quad (\text{III-7})$$

en donde

$$b = \frac{x}{x - \xi_e + 1} \quad (\text{III-8})$$

siendo x el grado de polimerización y ξ_e la longitud de cadena -- en equilibrio.

La ecuación (III-8) expresa el efecto de la longitud de cadena sobre la temperatura de fusión e indica que por encima de --

un cierto peso molecular, la temperatura de fusión es independiente de la longitud de cadena, es decir, del peso molecular.

En el caso de polímeros heterogéneos se cumple (14):

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{2}{\bar{x}_n} \quad (\text{III-9})$$

donde \bar{x}_n es el grado de polimerización promedio en número.

Así pues, los dos parámetros termodinámicos de la fusión -- más importantes son la temperatura de fusión en equilibrio, T_m^0 , y la entalpía de fusión, ΔH_u .

La predicción teórica de la T_m^0 sólo ha sido posible en el caso del polietileno (16). Su determinación experimental consiste en la extrapolación de la temperatura de fusión en función de la temperatura de cristalización a la línea que representa la relación $T_m = T_c$ (17,18).

La relación entre T_m y T_c viene dada por (19):

$$T_m = \frac{a}{2n} T_c + T_m^0 \left(1 - \frac{a}{2n} \right) \quad (\text{III-10})$$

para nucleación tridimensional, y:

$$T_m = \frac{a}{n} T_c + T_m^0 \left(1 - \frac{a}{n} \right) \quad (\text{III-11})$$

para nucleación bidimensional, siendo:

$$a = \frac{\sigma_{ec}}{\sigma_{en}}, \quad n = \frac{\xi}{\xi^*} \quad (\text{III-12})$$

en donde σ_{ec} y σ_{en} son las energías libres del núcleo y del cristalito maduro y ξ y ξ^* , las longitudes de los mismos.

En el caso particular de que a y n valgan la unidad, cosa - que se cumple para pesos moleculares altos y baja cristalinidad, resulta:

$$T_m = \frac{1}{2} (T_m^0 + T_c) \quad (\text{III-13})$$

que justifica la extrapolación anteriormente citada.

En cuanto al segundo parámetro, la entalpía de fusión, puede determinarse mediante la depresión de la temperatura de fusión en sistemas polímero-diluyente, mediante la ecuación (20):

$$\frac{1/T_m - 1/T_m^0}{v_1} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{v_1} \left(1 - \frac{BV_1}{R} \frac{v_1}{T_m} \right) \quad (\text{III-14})$$

donde V_u y V_1 son los volúmenes molares del polímero y del diluyente, v_1 es la fracción en volumen del diluyente y B es la densidad de energía de interacción para el par polímero-diluyente, definida por:

$$B = \frac{x}{V_1} RT \quad (\text{III-15})$$

siendo x el parámetro de interacción termodinámico (14).

Así pues, la adición de diluyente provoca una depresión en la temperatura de fusión, que depende fundamentalmente de la naturaleza y concentración de diluyente. Si se trata de un disolvente pobre, con alto valor de X , o con volumen molar excesivamente elevado, el fundido consta de dos partes inmiscibles y la ecuación (III-14) no es adecuada, ya que la T_m llega a ser insensible a una mayor dilución (21).

III-2.- PARTE EXPERIMENTAL

III-2a.- Determinación de la temperatura de transición vítrea.-

Se realizó en un calorímetro diferencial de barrido Dupont-900, que registra el suministro energético necesario para mantener la referencia y la muestra problema a la misma temperatura (22).

Para ello, se llenaron dos cápsulas, con polímero de peso molecular 44.000 para el PTO y 55.000 para el PDMO.

Para evitar la cristalización de la muestra se siguió el procedimiento siguiente: una vez fundida, la muestra se sumergió en nitrógeno líquido durante cinco minutos mientras la temperatura del bloque de los termopares y el portamuestras se había bajado a -140°C . Posteriormente, se introdujo en el portamuestras y, pasados unos minutos para que la muestra tomara la temperatura del aparato, se procedió a calentarla a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, registrando el termograma hasta 100°C .

III-2b.- Análisis de las formas cristalinas.-

Para determinar las diversas formas cristalinas en función de la temperatura de cristalización, se realizaron análisis mediante Rayos X y calorimetría diferencial.

Los diagramas de difracción de Rayos X a grandes ángulos fueron obtenidos con un difractómetro Philips, en el intervalo -

de 4 a 40° para 2 θ utilizando radiación Cu K α filtrada a través de níquel. Las muestras se moldearon en moldes adecuados para su inserción en la cámara. Así pues, a partir del fundido, las muestras se cristalizaron isotérmicamente en un intervalo de temperaturas comprendido entre -30°C y temperatura ambiente para el PTO y entre -20 y 32°C para el PDMO.

Una información complementaria se obtuvo mediante calorimetría diferencial a partir del examen de los picos de fusión. Para ello se registraron, en un calorímetro diferencial Dupont-900 los termogramas correspondientes a sendas muestras de polímero - cristalizadas isotérmicamente en el mismo rango de temperaturas en el que se realizó el análisis mediante Rayos X.

III-2c.- Fusión por dilatometría.-

Las curvas de fusión fueron obtenidas dilatométricamente a partir de la cristalización isoterma a diferentes temperaturas.

Las técnicas dilatométricas se basan en el cambio de volumen específico en función de la temperatura, en la fusión, o en función del tiempo, en la cristalización. Su fundamento ha sido descrito previamente (23,24).

Se utilizaron cuatro fracciones de cada uno de los dos polímeros en cuestión, en un rango de pesos moleculares entre 7.800 y 157.000 para el PTO y entre 18.500 y 130.000 para el PDMO.

Las temperaturas de fusión se determinaron, por una parte,

a partir del 10% de transformación, y, por otra, desde cristalización total. La cristalización se realizó isotérmicamente, a -- temperaturas lo más altas posible en las que el tiempo necesario no era excesivamente grande.

Una vez alcanzada la cristalinidad deseada, se procedía a -- la fusión a velocidades de calentamiento lo más lentas posible, teniendo en cuenta que se observaron notorios fenómenos de re--- cristalización.

Así, en principio, se utilizó una velocidad de calentamiento de 5 °C/hora hasta 20-25 °C (dependiendo de la fracción) para el PTO, y hasta 40-45° para el PDMO, descendiendo posteriormente a velocidades de 1 °/hora hasta alcanzar la fusión.

En las figuras III-1 y III-2 pueden apreciarse dos ejemplos para sendos polímeros de la fusión a partir de varias temperaturas de cristalización para las fracciones de más alto peso molecular, desde el 10% de transformación. En ellas se puede apre -- ciar con bastante nitidez la temperatura de fusión pues, después de un cambio brusco en el volumen específico, se alcanza la lí-- nea del líquido, correspondiente al cambio de volumen específico del mercurio y del polímero fundido. Conocida la densidad del po límero amorfo, puede calcularse, a partir de la pendiente de la línea, el coeficiente de expansión del polímero en estado fundi-- do, si se supone aditividad en los volúmenes específicos del mer-- curio y del polímero fundido.

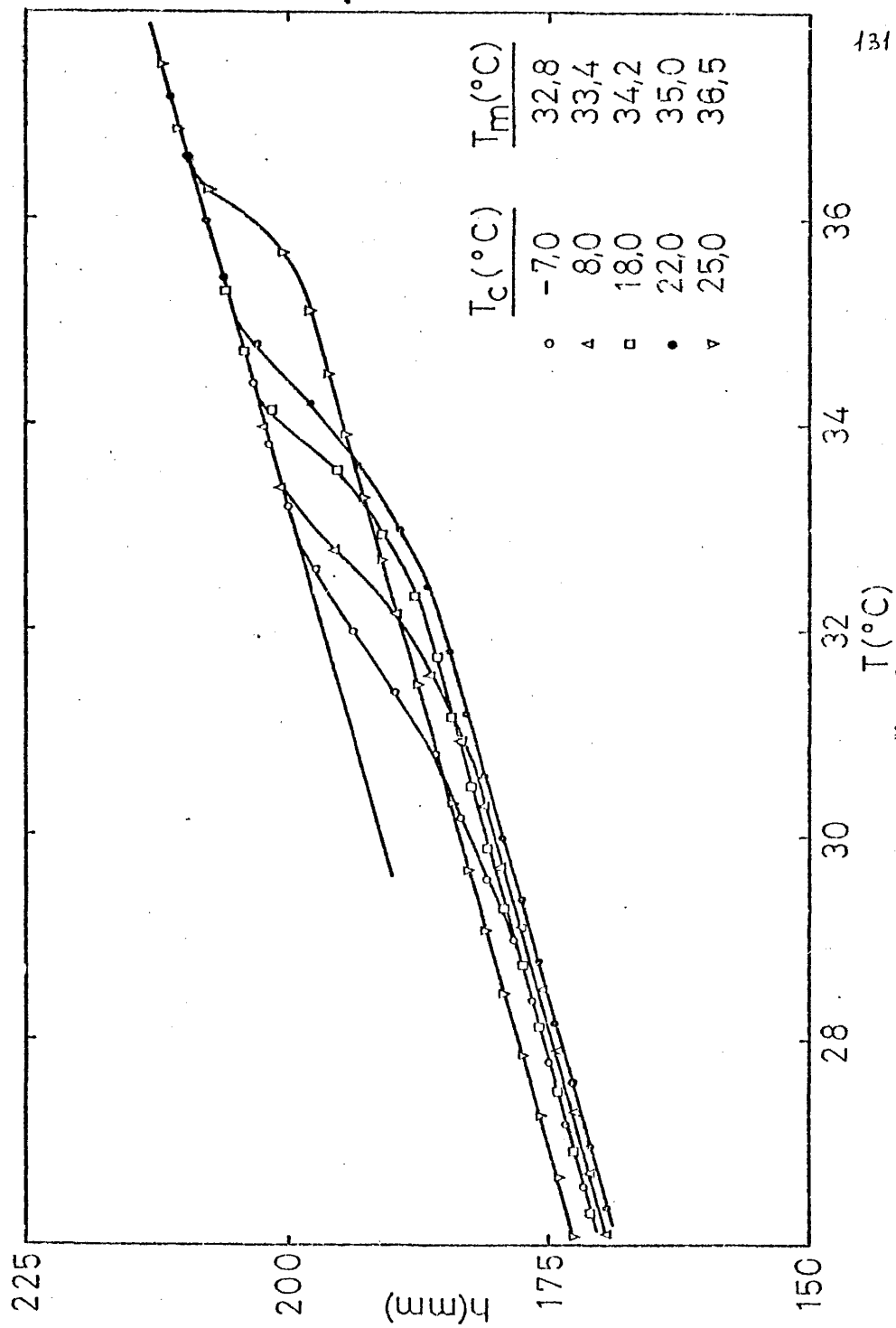


Fig. III-1 : Curvas de fusión del PTO, $\bar{M}_n = 157.000$ a partir del 10% de transformación

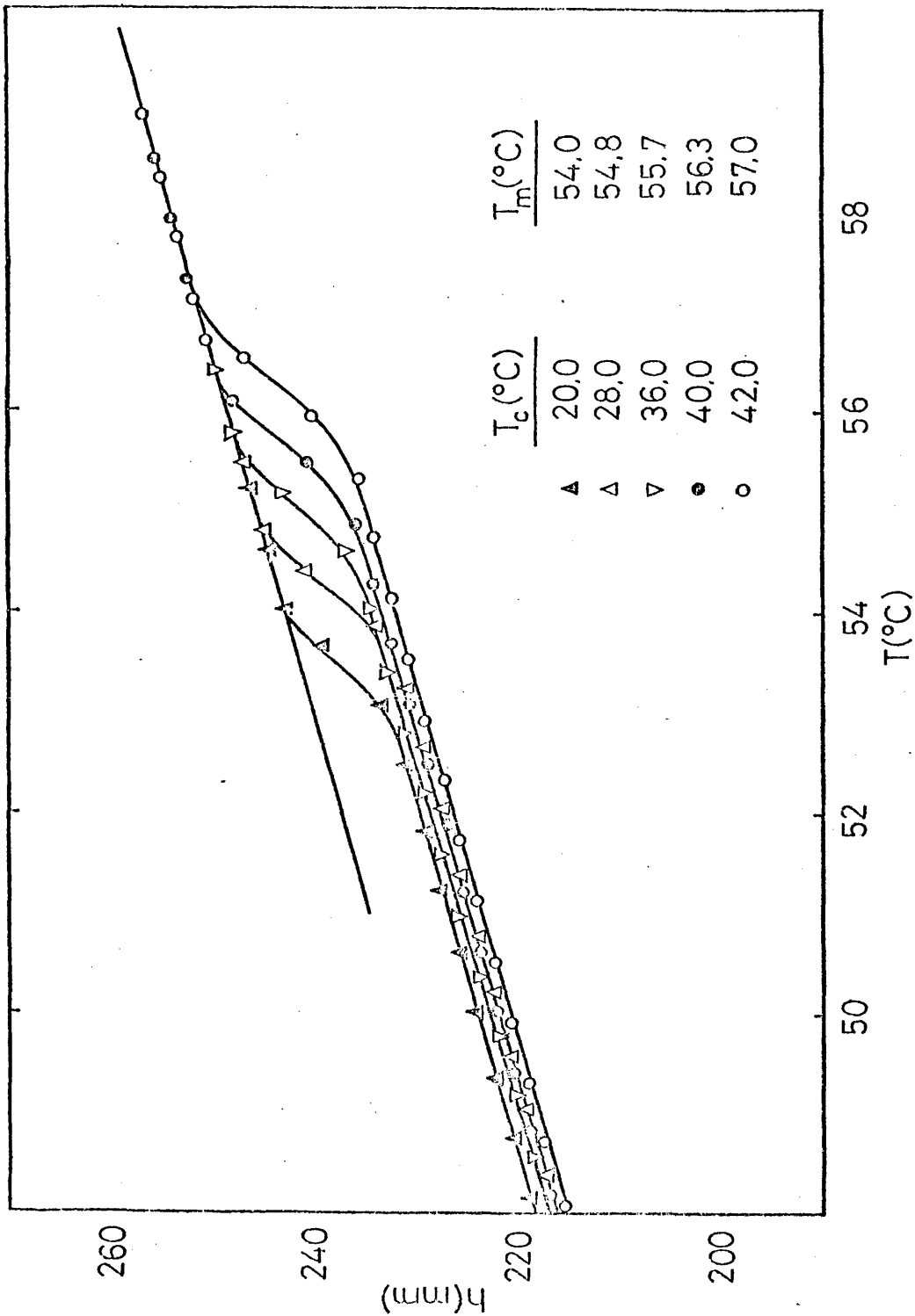


Fig. III-2 : Curvas de fusión del PDMO, $\bar{M}_n = 130.000$ a partir del 10% de transformació

III-2d.- Determinación de la entalpía de fusión.-

La entalpía de fusión de la muestra 100% cristalina, ΔH_u , se determinó a partir de la depresión de la temperatura de fusión - en función del diluyente añadido, según la ecuación (III-14).

Las muestras se prepararon por pesada en cápsulas de aluminio, variando la fracción en volumen del diluyente.

Se utilizaron como diluyentes tetralina y benzoato de etilo para el PTO (fracción de peso molecular 110.000) y tetralina para el PDMO (fracción de peso molecular 130.000).

El peso de polímero osciló entre 4 y 11 mgr. y la fracción en volumen del diluyente entre 0,060 y 0,500.

Las cápsulas, una vez fundidas para conseguir la homogeneización, se cristalizaron a -20°C las de PTO y a 25°C las de PDMO. Posteriormente se procedió a su fusión en un calorímetro diferencial Dupont-900, calentando a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III-3.- RESULTADOS Y DISCUSION.-

III-3a.- Temperatura de transición vítrea.-

La temperatura de transición vítrea fue determinada calorimétricamente (Fig. III-3). La primera diferencia que se observa es que el PTO es capaz de cristalizar rápidamente a -30°C , obteniéndose después el correspondiente pico de fusión. Sin embargo, el PDMO no es capaz de cristalizar en el tiempo de residencia de la cápsula en el calorímetro, porque como se discutirá en el capítulo IV, no se ha encontrado ninguna temperatura a la cual la cristalización del PDMO sea casi instantánea, como ocurre en el PTO.

Los valores obtenidos para la T_g son -71°C para el PTO y -50°C para el PDMO.

Existen antecedentes en la literatura para la T_g del PTO obtenida mediante técnicas de relajación mecánica o dieléctrica -- (25-28). Los valores reportados oscilan entre -50 y -75°C , dependiendo de la frecuencia aplicada. Los valores más altos son debidos a altas frecuencias y a la posible presencia de cristalinidad en la muestra. En cuanto al PDMO, no se han encontrado antecedentes reportados para su T_g .

Las diferencias en la T_g para el PTO y PDMO se explican teniendo en cuenta los factores inter- e intramoleculares que concurren en ella.

Los primeros están relacionados con la CED, que, como se ha

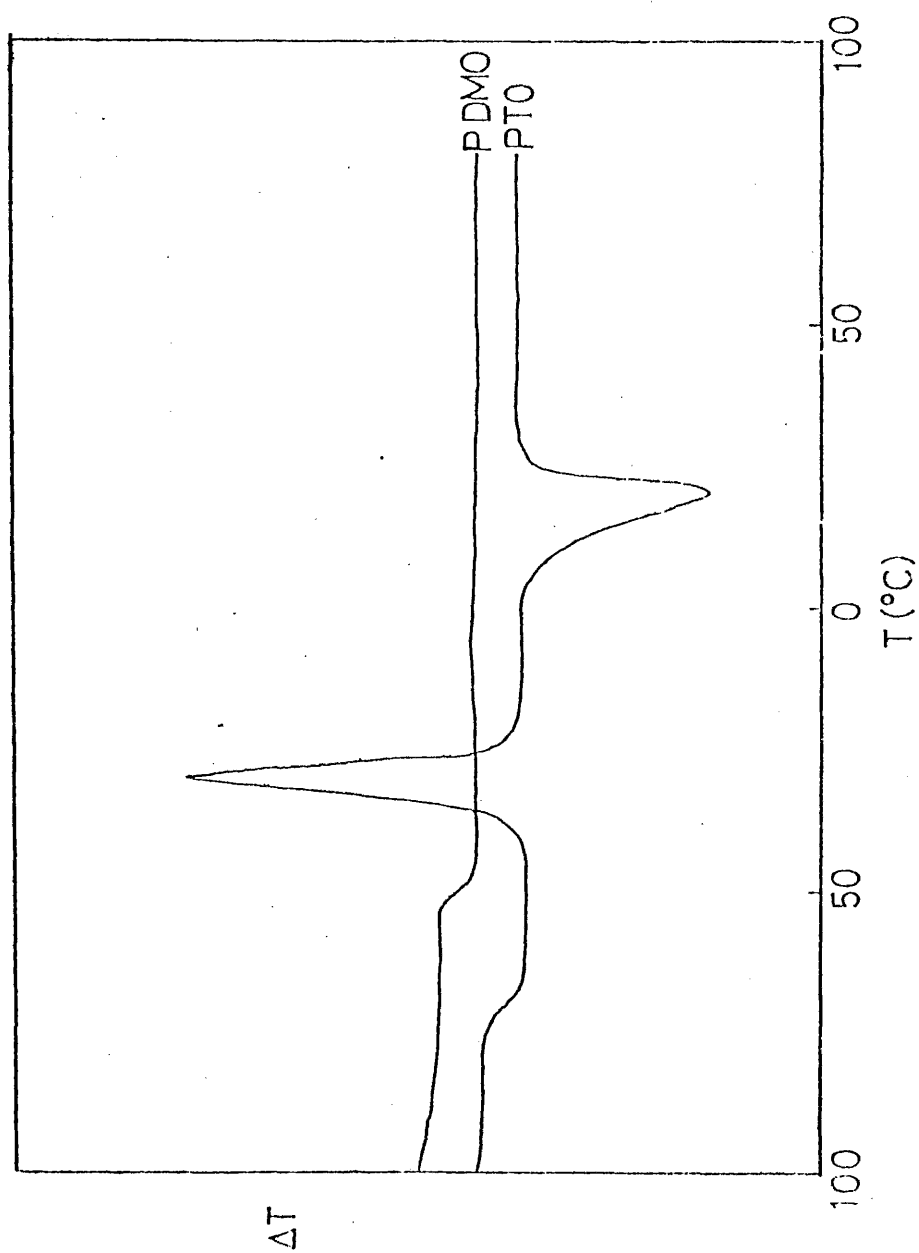


Fig. III-3 : Transiciones térmicas en el PTO y PDMO (veloc. de cal. = 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

comentado en el capítulo II, toma los valores de 88,4 y 62,4 cal cm^{-3} , respectivamente, para el PTO y PDMO. Pero una mayor energía cohesiva implica superiores fuerzas intermoleculares, y, por tanto, una T_g superior, al estar más impedidos los movimientos moleculares. Así pues, este factor no es el predominante, y la explicación hay que buscarla en las interacciones intramoleculares. La sustitución de los hidrógenos por dos grupos metilo introduce un efecto estérico tal que confiere al PDMO una mayor rigidez estructural (29), comparada con la extraordinaria flexibilidad del PTO (30-32), que se traduce en un valor de su relación característica de los más bajos encontrados en polímeros.

Así pues, la gran flexibilidad del PTO, consecuencia del alto grado de irregularidad estructural en sus conformaciones provoca una disminución en el valor de su T_g en relación con el PDMO debido a la posibilidad de mayores movimientos moleculares.

Por otra parte, teniendo en cuenta que los valores encontrados para la temperatura de fusión en equilibrio para el PTO y para el PDMO son, respectivamente, 50 y 75°C, según se discute en el apartado III-3c, los valores del cociente T_m/T_g , con las temperaturas en escala Kelvin, son aproximadamente 1,6 para ambos polímeros, valor muy próximo a 3/2, característico de polímeros asimétricos (33-36)

III-3b.- Análisis de las formas cristalinas.-

Conocida la existencia de varias modificaciones cristalinas tanto para el PTO (37-39) como para el PDMO (40), se hace necesaria la investigación para conocer cuál de ellas es la que se genera según las condiciones de cristalización. El estudio se abordó, pues, mediante difracción de Rayos X y calorimetría diferencial.

Para el PTO han sido reportadas cuatro modificaciones. La modificación I cristaliza en el sistema monoclinico (38), grupo espacial $C2/m - C_{2h}^3$, siendo las dimensiones de la celdilla las siguientes: $a=12,3 \text{ \AA}$, $b=7,27 \text{ \AA}$ y $c(\text{eje de la fibra})=4,80 \text{ \AA}$, con $\beta = 91^\circ$. Cada celdilla contiene cuatro unidades monoméricas y cuatro moléculas de agua, es decir, esta modificación corresponde al hidrato. La densidad deducida es de $1,17 \text{ g/cm}^3$. Su estructura es planar-zigzag para las dos cadenas de polímero, unidas mediante enlace de hidrógeno por las moléculas de agua.

La modificación II es trigonal (37), grupo espacial $R\bar{3}c - C_{3v}^6$, de dimensiones $a=b=14,13 \text{ \AA}$ y $c(\text{eje de la fibra})=8,41 \text{ \AA}$. Las cadenas moleculares son del tipo $T_3GT_3\bar{G}$, en donde G representa la forma gauche hacia la derecha y \bar{G} , hacia la izquierda. Cada celdilla contiene 18 unidades monoméricas, por lo que la densidad calculada es de $1,20 \text{ g/cm}^3$.

La modificación III es ortorrómbica (37), perteneciendo al grupo espacial $C222_1 - D_2^5$. Las dimensiones de la celdilla unidad son $a=9,23 \text{ \AA}$, $b=4,82 \text{ \AA}$ y $c(\text{eje de la fibra}) = 7,21 \text{ \AA}$. Las cadenas moleculares son del tipo $(T_2G_2)_2$. Cada celda contiene 4

unidades monoméricas, por lo que su densidad es de $1,20 \text{ g/cm}^3$.

La modificación IV, muy inestable (39), no es posible obtenerla sola, pero se sabe que posee un eje de fibra igual a $4,79 \text{ \AA}$, y su conformación es planar-zigzag, igual que el hidrato.

En la figura III-4 pueden verse las transiciones entre las diversas modificaciones del PTO (37-39).

En cuanto al PDMO se han reportado tres formas cristalinas (40). La modificación I, inestable, obtenida siempre con participación de la II, parece ser planar-zigzag, con un eje de fibra de $4,83 \text{ \AA}$.

La modificación II cristaliza en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/c - C_{2h}^5$, cuyas dimensiones son: $a=8,93 \text{ \AA}$, $b=7,48 \text{ \AA}$ y c (eje de la fibra) $= 8,35 \text{ \AA}$, con $\beta = 97,9^\circ$. Las cadenas están en la forma T_3GT_3G . Cada celdilla contiene cuatro unidades monoméricas, por lo que se le calcula una densidad de $1,037 \text{ g/cm}^3$.

La modificación III es ortorrómbica (40), perteneciente al grupo espacial $C222_1 - D_2^5$, con $a=15,60 \text{ \AA}$, $b=5,47 \text{ \AA}$ y c (eje de la fibra) $= 6,51 \text{ \AA}$. Las cadenas están en la forma $(T_2G_2)_2$. Cada celdilla contiene cuatro unidades monoméricas, calculándose su densidad, por tanto, en $0,982 \text{ g/cm}^3$.

Las transiciones entre estas modificaciones se exponen en la figura III-5. Tanto en este diagrama como en el correspondiente al PTO, las diversas modificaciones cristalinas se obtienen, en su caso, mediante la aplicación de tensiones. No se contempla

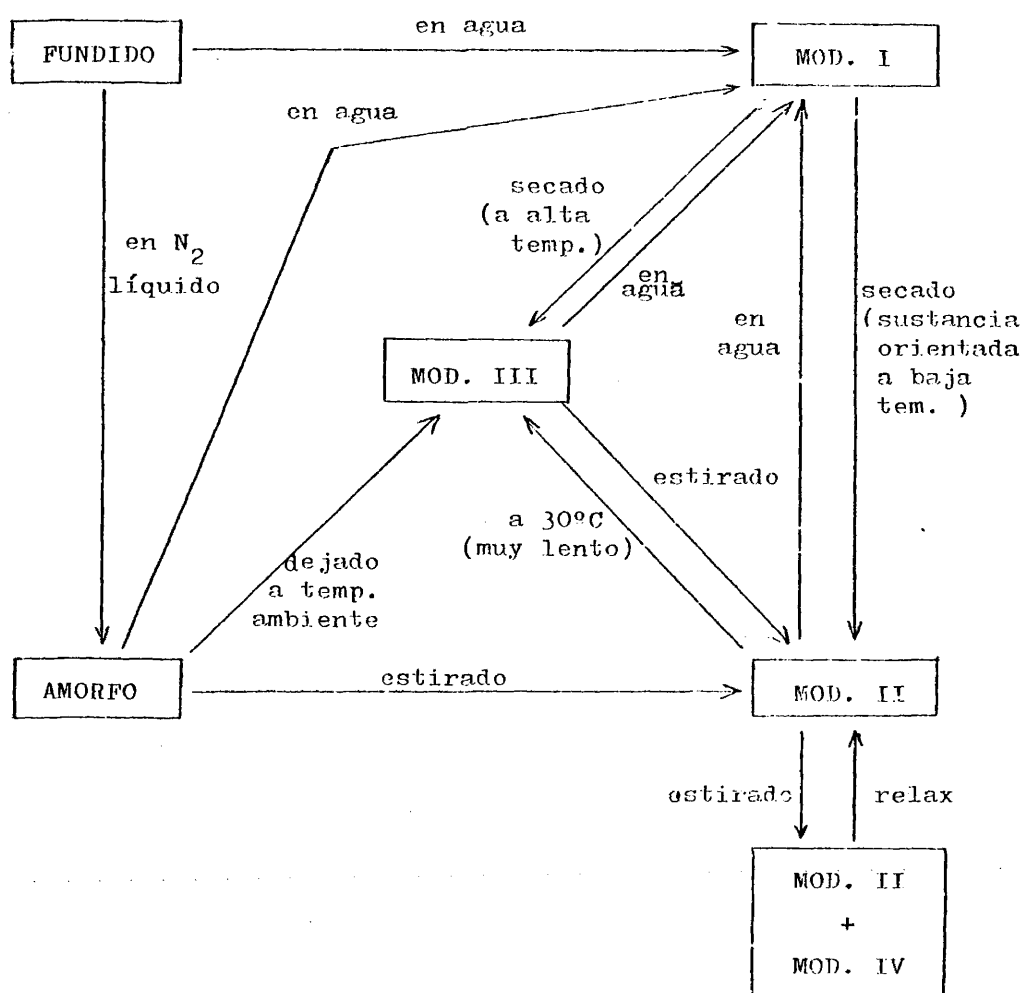


Fig. III-4: Transiciones entre las diversas modificaciones del PTO (37,39).

140

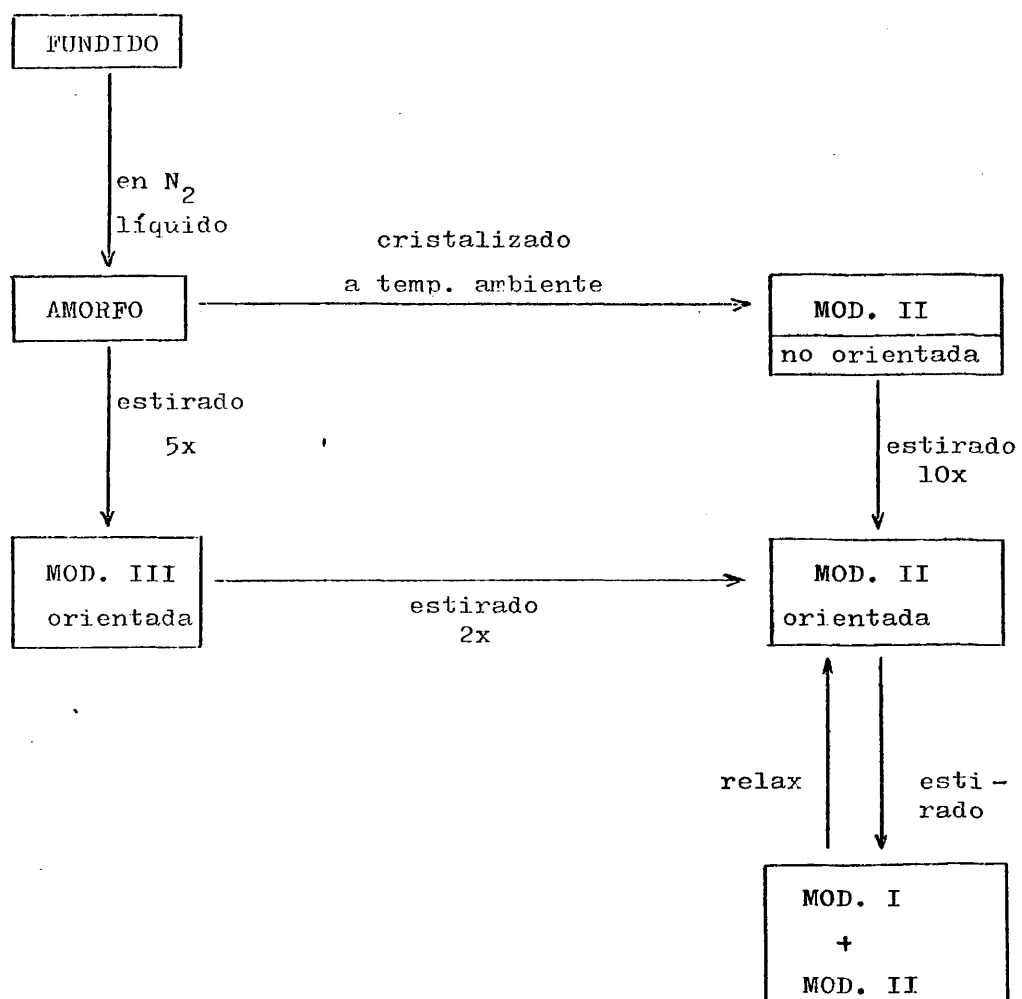


Fig. III-5 : Transiciones entre las diversas modificaciones del PDMO (40)

en ellas la posibilidad de que la temperatura de cristalización pueda favorecer la formación de una u otra modificación.

En el presente trabajo es de suma importancia el conocimiento de la forma que cristaliza en función de la T_c , por lo que se ha realizado el correspondiente estudio.

El análisis tanto de Rayos X como de calorimetría diferencial muestra que en todo el intervalo de temperaturas sólo existe una única forma cristalina para el PTO, como se observa en -- las figuras III-6 y III-7.

Los valores de los ángulos de los ángulos de difracción coinciden con los correspondientes a la modificación III, en todo el intervalo de temperaturas. Teniendo en cuenta las dimensiones de la celdilla, las cuatro reflexiones más importantes, que se -- obtienen para valores del ángulo 2θ igual a $19^\circ 3'$, $20^\circ 8'$, $22^\circ 8'$ y $24^\circ 52'$, respectivamente, corresponden a las caras cuyos índices -- hkl son 200, 110, 201 y 111-002, respectivamente.

Igualmente, los datos calorimétricos muestran la aparición de un único pico de fusión en todo el intervalo de temperaturas de cristalización. Este pico se desplaza desde 15 a 42°C , dependiendo del tiempo y la temperatura de cristalización (figura III-7).

No ocurrió lo mismo con el PDMO, pues, como muestran las figuras III-8 y III-9, se aprecian claramente dos formas cristalinas distintas. Por encima de 16°C , aparecen las tres reflexiones más importantes a valores de 2θ de $15^\circ 5'$, $17^\circ 9'$ y $19^\circ 9'$, que corres

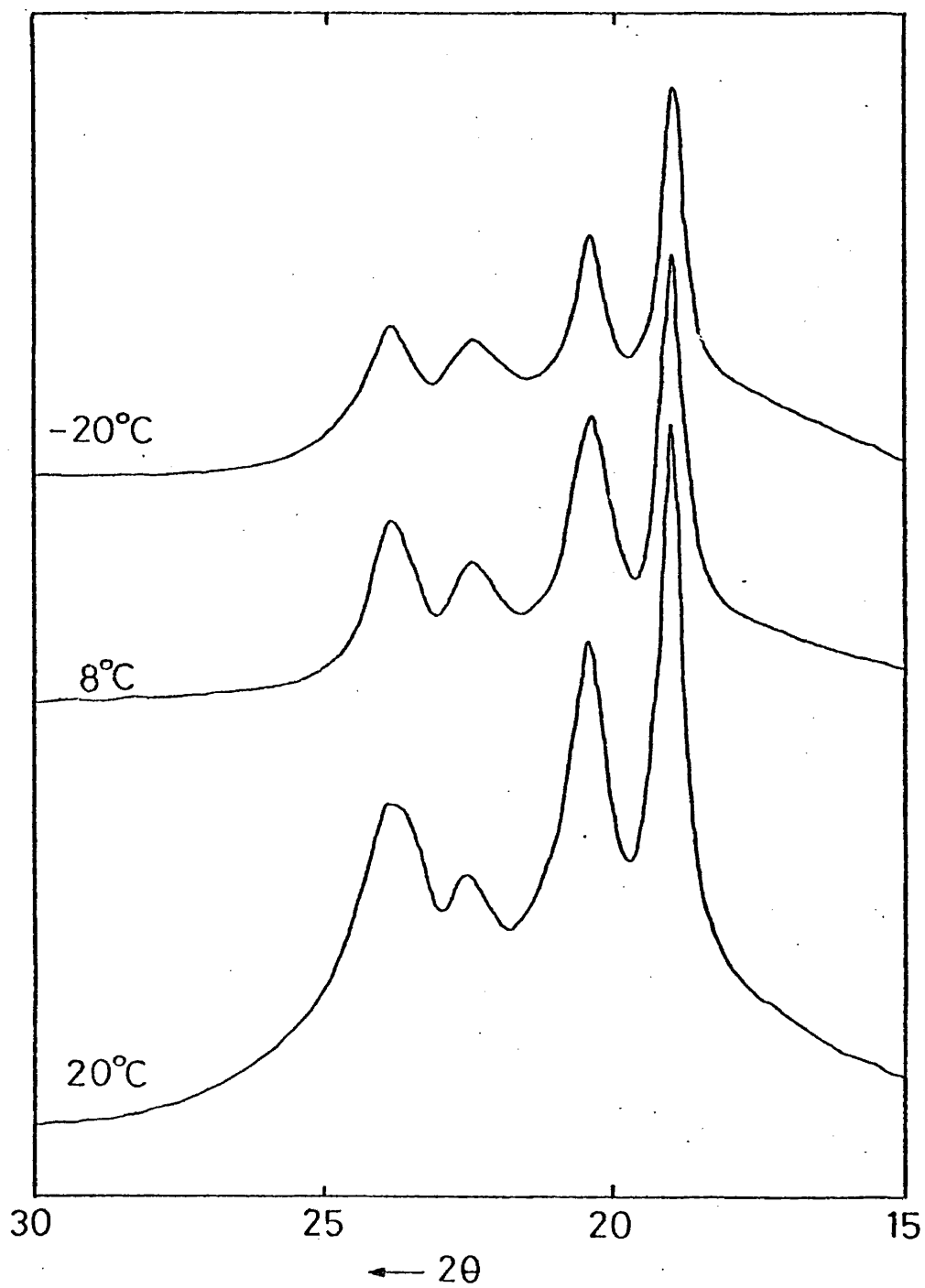


Fig. III-6 : Diffractogramas de RX del PTO cristalizado a las temperaturas indicadas

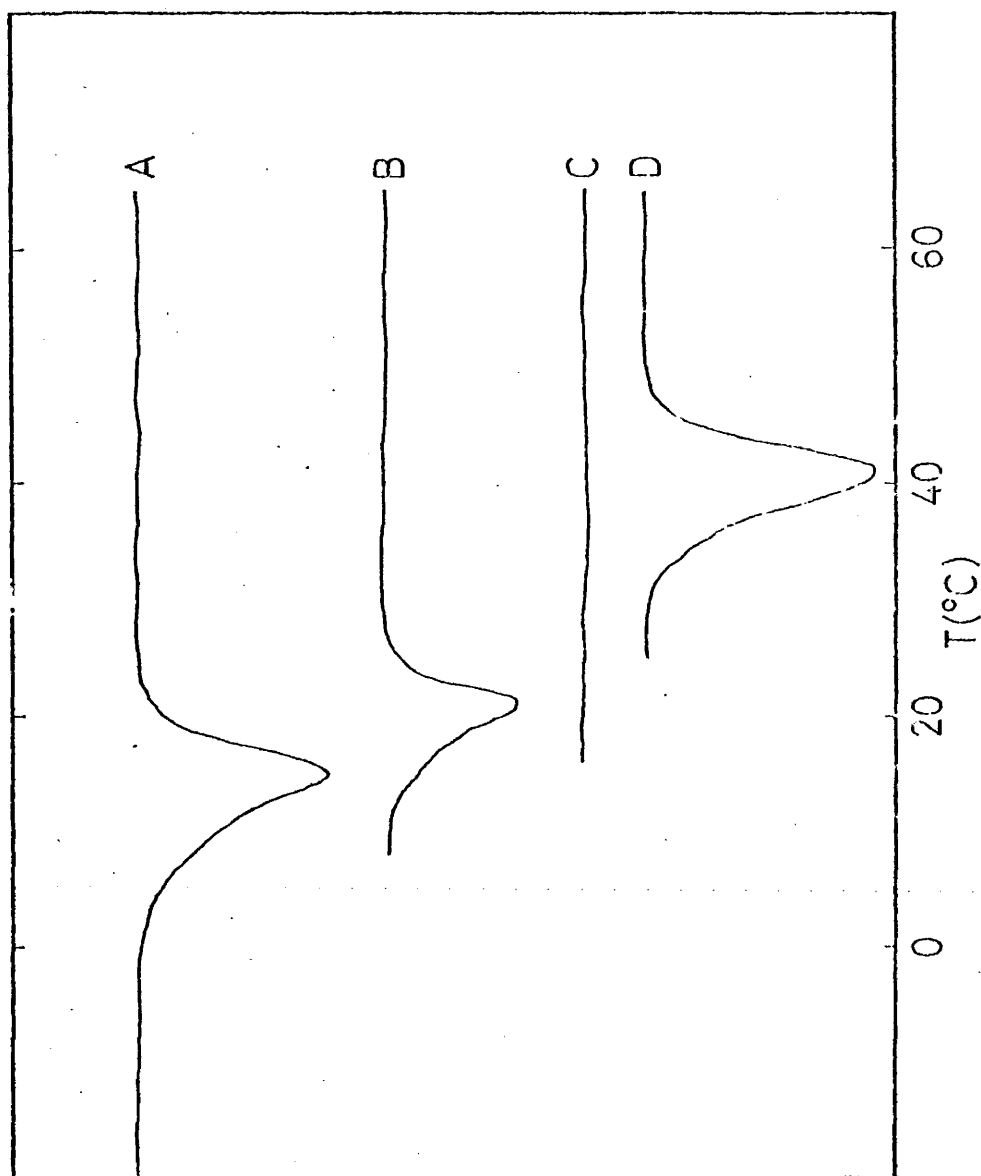


Fig. III-7 : Análisis calorimétrico del PMO previamente cristalizado

(A: 12 horas a -30°C , B: 12 horas a 5°C , C: 12 h. 15°C , D: 2 meses, 25°C)

ponden a las caras del cristal 110, $\bar{1}11$ y 111-200 de la modificación II (40). Cuando la temperatura de cristalización es menor de 16°C, se aprecia (figura III-8) la aparición de una segunda forma cristalina, coexistiendo con la anterior hasta 0°C, aproximadamente, en donde la preponderancia de esta nueva modificación es tanto mayor cuanto menor es la temperatura. De tal forma que por debajo de 0°C ya no se aprecia la presencia de la modificación II. Las cuatro reflexiones más importantes de esta forma de baja temperatura se obtienen a valores del ángulo 2θ de 11'3, -- 16'5, 17'8 y 21'4°, correspondientes a las caras 200, 110, 201 y 111 de la modificación III (40).

Sin embargo, los datos calorimétricos (figura III-9) incluso por debajo de 0°C siguen mostrando dos picos de fusión, entre 45-50° y 32-35°, si bien es cierto que el de más alta temperatura es de mucha menor intensidad, y puede deberse a la formación en el propio calorímetro de la modificación II a expensas de la III.

Por tanto, para el análisis de la fusión y la cristalización del PDMO, las condiciones experimentales se fijaron de tal forma que la coexistencia de las modificaciones II y III no fuera posible, es decir, se trabajó por encima de 16°C.

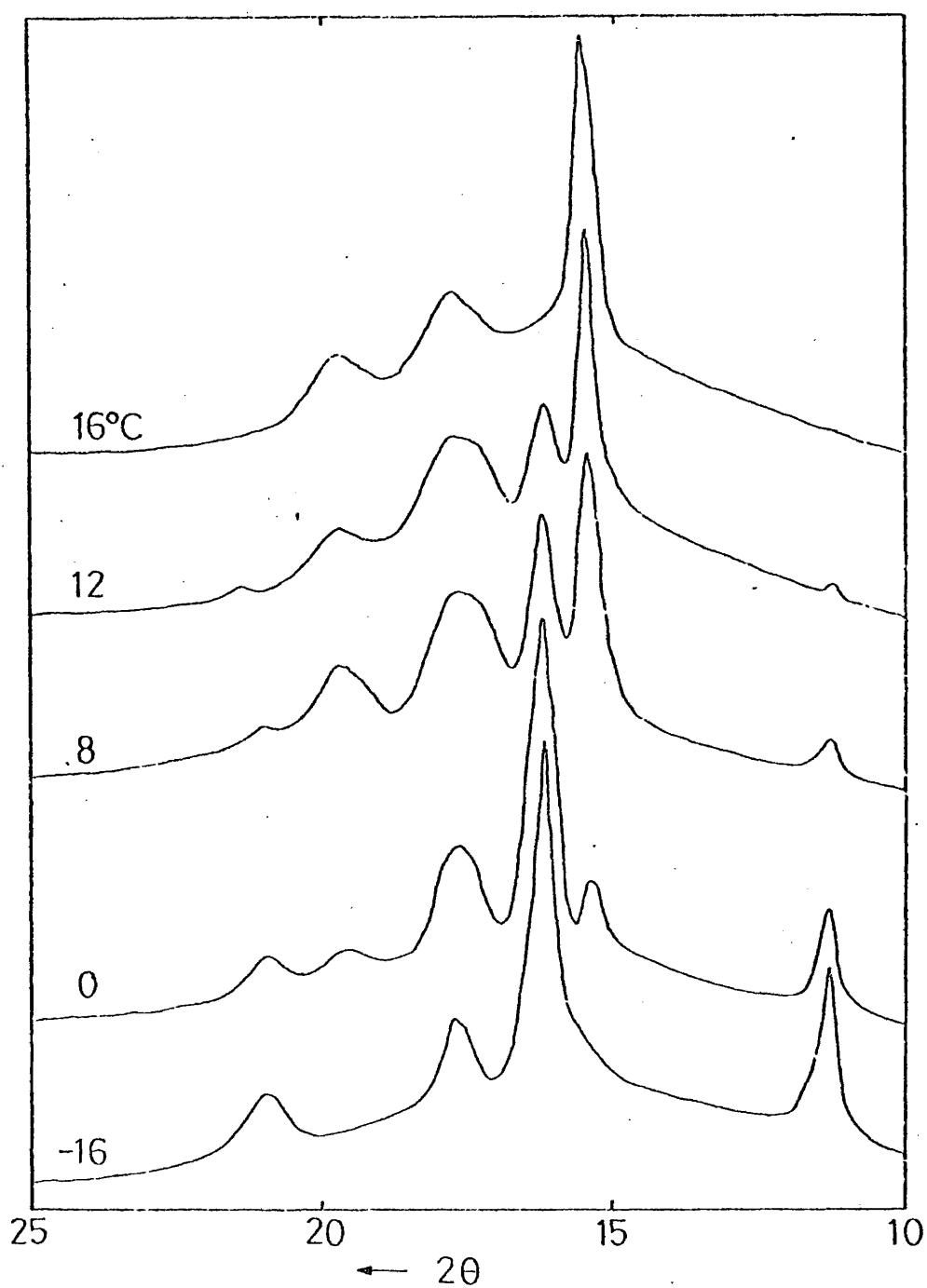


Fig. III-8 : Diffractogramas de RX del PDMO cristalizado a las temperaturas indicadas

1h6

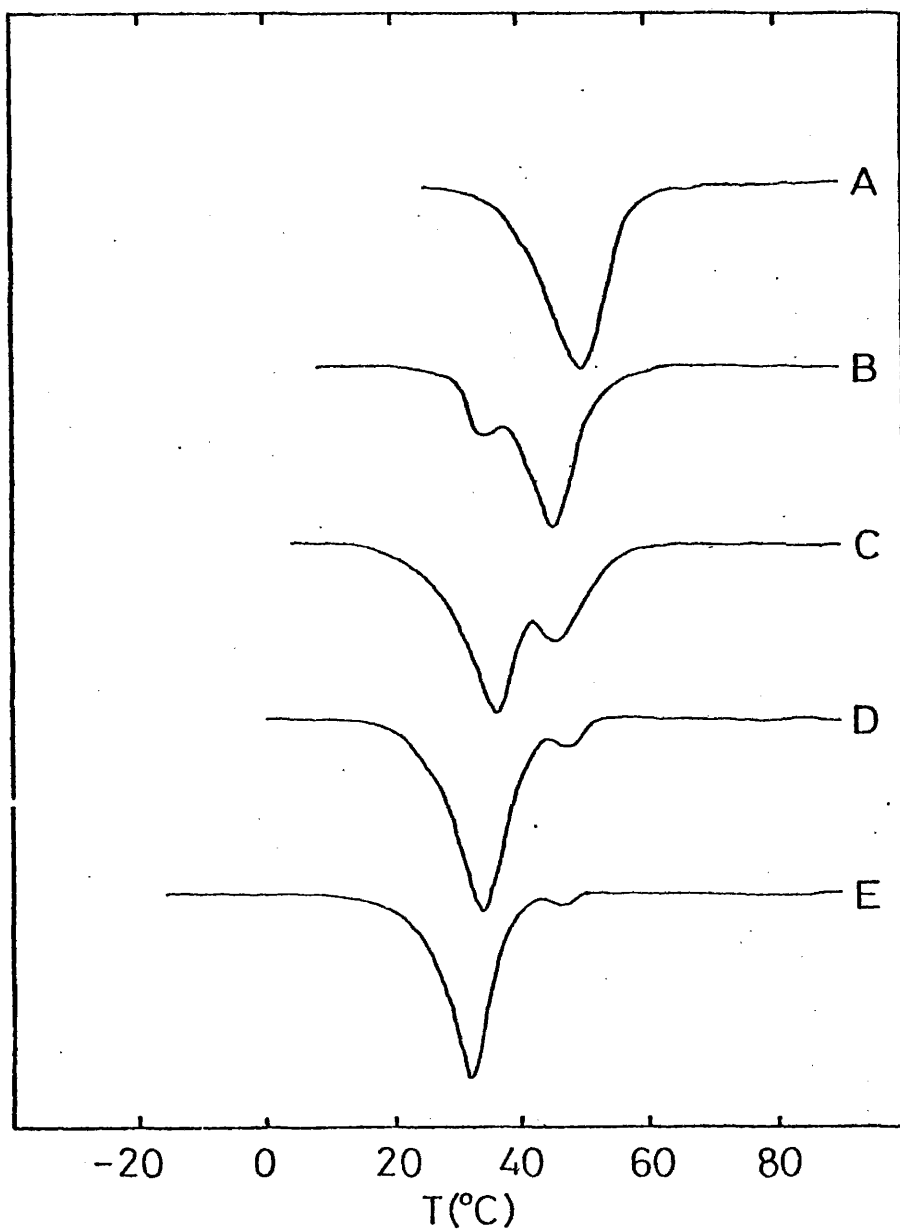


Fig. III-9 : Análisis calorimétrico del PDMS previamente cristalizado (A: 12 horas a 25°C , B: 6 h. a 8° , C: 4 h. a 0° , E: 4 horas a -20°C)

III-3c.- Temperatura de fusión en equilibrio.-

La temperatura de fusión en equilibrio para el PTO y el PDMO se determinó dilatométricamente, a velocidades de calentamiento lo más bajas posible, teniendo en cuenta los fenómenos de recristalización que concurren.

Debido a la influencia conocida del tanto por ciento de --- cristalinidad sobre la temperatura de fusión (41-44), se analiza ren los resultados para el 10% de transformación y para transfor mación total.

En las tablas III-1 y III-2 se exponen los valores obteni-- dos para la T_m en función de la T_c para transformación total. -- Por otra parte, la representación a partir del 10% de transforma ción puede verse en las figuras III-10 y III-11, en las que se - realiza la extrapolación a la recta $T_m = T_c$, según la ecuación -- III-13.

El primer resultado a destacar es que, para ambos polímo-- ros, existe un amplio rango de temperaturas en las que la T_m ape nas varía con la T_c . Sólo a temperaturas de cristalización altas en las cuales se hace difícil realizar la cristalización debido a los tiempos necesarios enormemente altos (superiores a 20.000 minutos) se aprecia una clara dependencia de T_m con T_c . Este com portamiento es análogo al encontrado para otros polímeros (45, 46). La pequeña variación del primer tramo es debida a que, al ser grandes los subenfriamientos, el tamaño del cristalito es -- muy pequeño y la temperatura de fusión apenas varía. Sin embargo cuando el subenfriamiento es menor, hay diferencias en la perfec

TABLA III-1

Temperaturas de fusión del PTO a partir de
transformación total

\bar{M}_n	$T_c (^{\circ}\text{C})$			
	-7,0	0,0	4,0	10,0
157.000	35,4	35,6	35,8	36,1
44.000	34,6	34,6	34,7	35,0
19.200	33,5	33,6	33,8	34,2
7.800	32,0	32,4	32,3	--

TABLA III-2

Temperaturas de fusión del PDMO a partir de
transformación total

\bar{M}_n	$T_c (^{\circ}\text{C})$				
	20,0	24,0	28,0	32,0	36,0
130.000	56,0	56,0	56,8	57,0	57,6
55.000	55,0	55,4	56,0	57,4	57,0
37.000	54,6	55,0	55,1	55,7	56,1
18.500	53,4	54,0	54,2	55,0	55,4

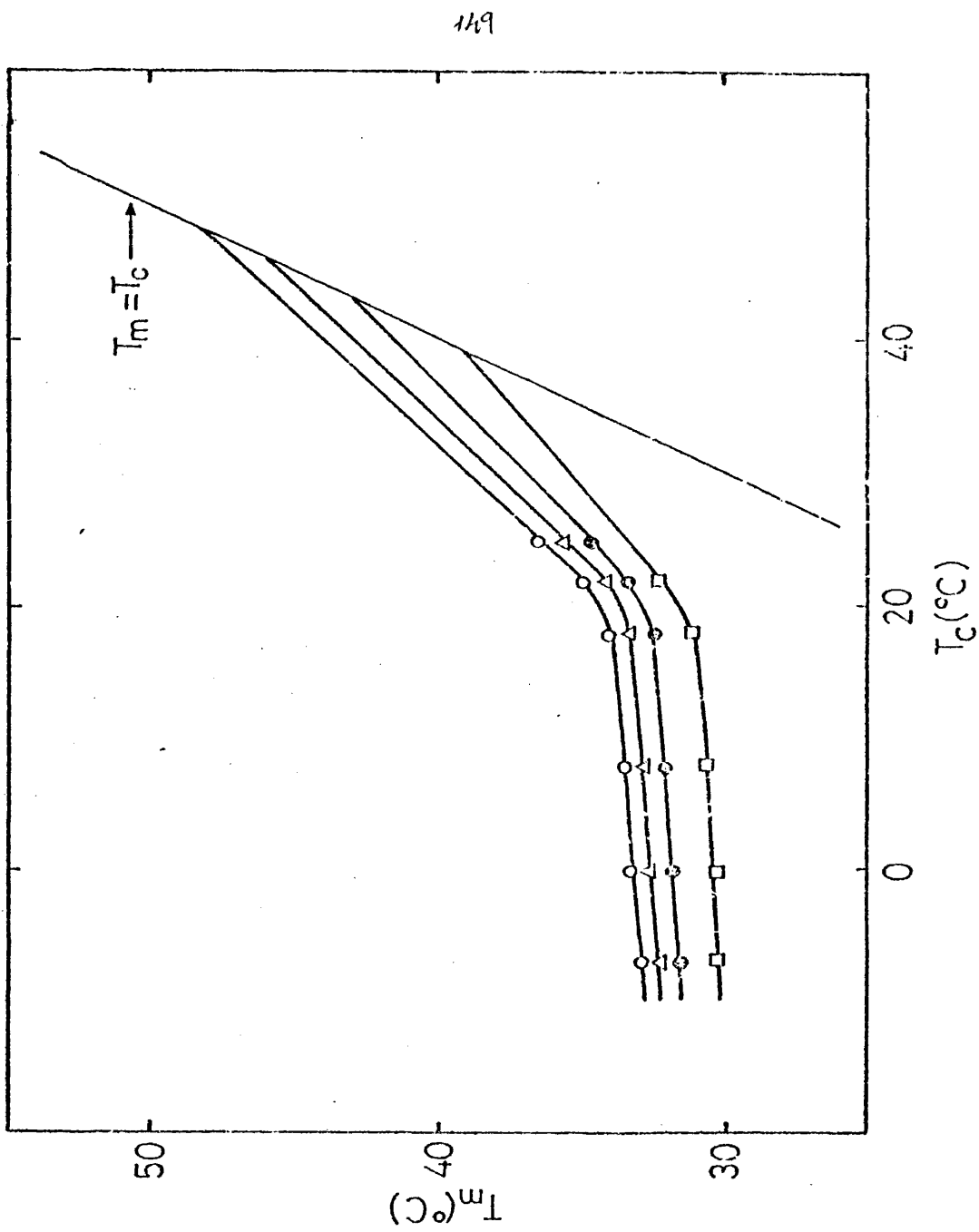


Fig. III-10 : Temperaturas de fusión del PEO a partir del 10% de transformación

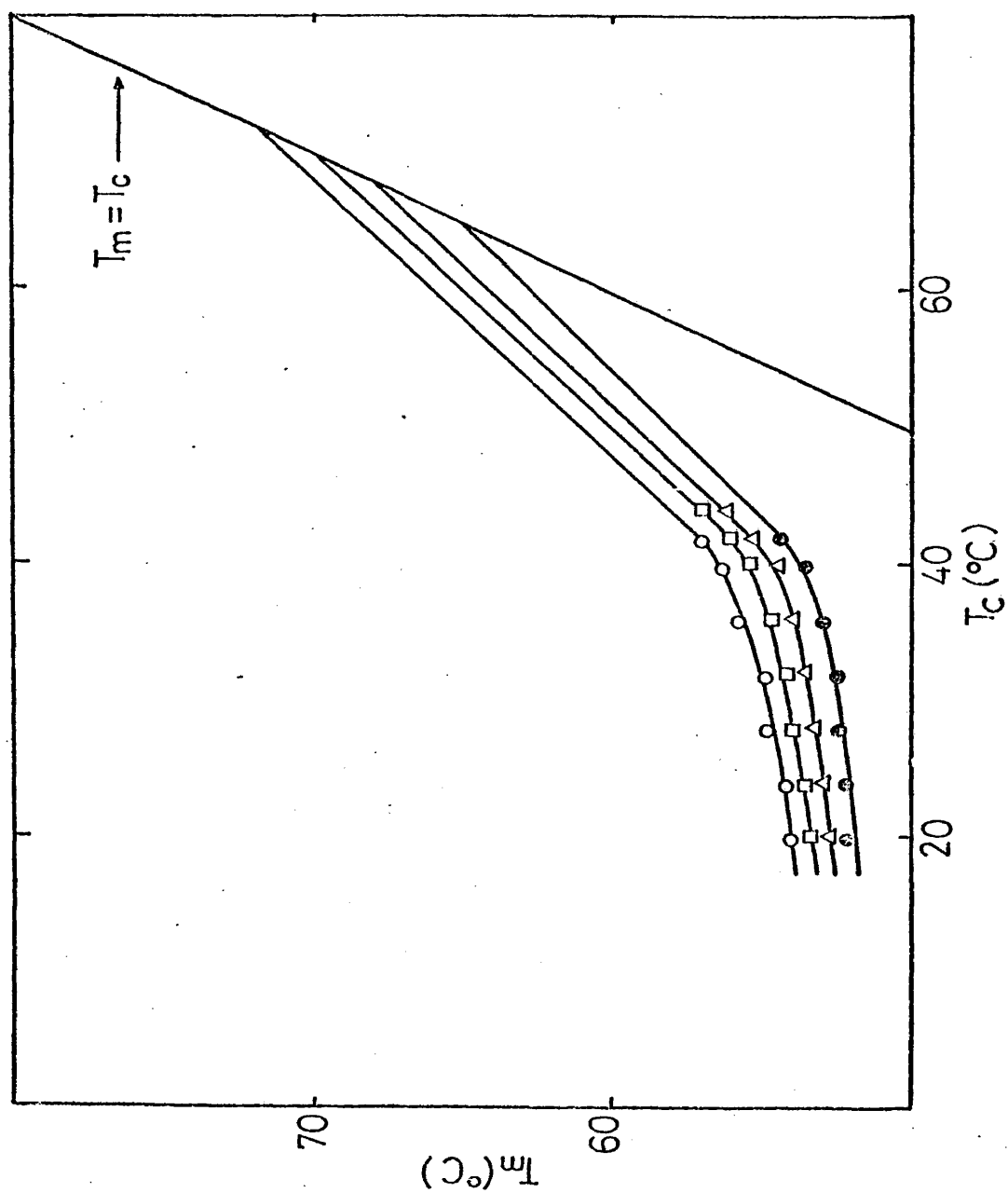


Fig. III-11 : Temperaturas de fusión del PDMS a partir del 10% de transformación
 $(\overline{M}_n = 130.000, \square 55.000, \triangle 37.000, \bullet 18.500)$

ción de los cristales y empieza a notarse la dependencia de la T_m con la T_c , siendo la pendiente de las rectas aproximadamente $1/2$, como predice la teoría.

Por otra parte, las temperaturas de fusión encontradas a -- partir de cristalización total son aproximadamente dos grados superiores a las obtenidas a partir del 10% de transformación. La extrapolación a partir de estos valores se hace más difícil, --- pues apenas hay variación en la T_m (tablas III-1 y III-2). De todas formas, la validez de la ecuación (III-13) ha sido puesta en duda por Gopalan y Mandelkern (12) para grados de cristalinidad que no sean muy pequeños.

Los valores de la temperatura de fusión en función del peso -- molecular se representan en las figuras III-12 y III-13. Tanto los anteriores como los extrapolados en la recta $T_m = T_c$ (tablas III-3 y III-4) son muy sensibles para pesos moleculares bajos -- mientras que la dependencia se va haciendo cada vez menor a medida que aumenta el peso molecular, tendiendo hacia un valor asintótico.

Así pues, los valores encontrados para la temperatura de fusión en equilibrio han sido: 50°C para el PTO y 75°C para el -- PDMO. Estos valores se comentarán en el próximo apartado en función de la entalpía y entropía de fusión.

TABLA III-3

Temperaturas de fusión extrapoladas del PTO

\bar{M}_n	$T_m(^{\circ}\text{C})$
157.000	48
44.000	46
19.200	43
7.800	39

TABLA III-4

Temperaturas de fusión extrapoladas del PDMO

\bar{M}_n	$T_m(^{\circ}\text{C})$
130.000	72
55.000	70
37.000	68
18.500	65

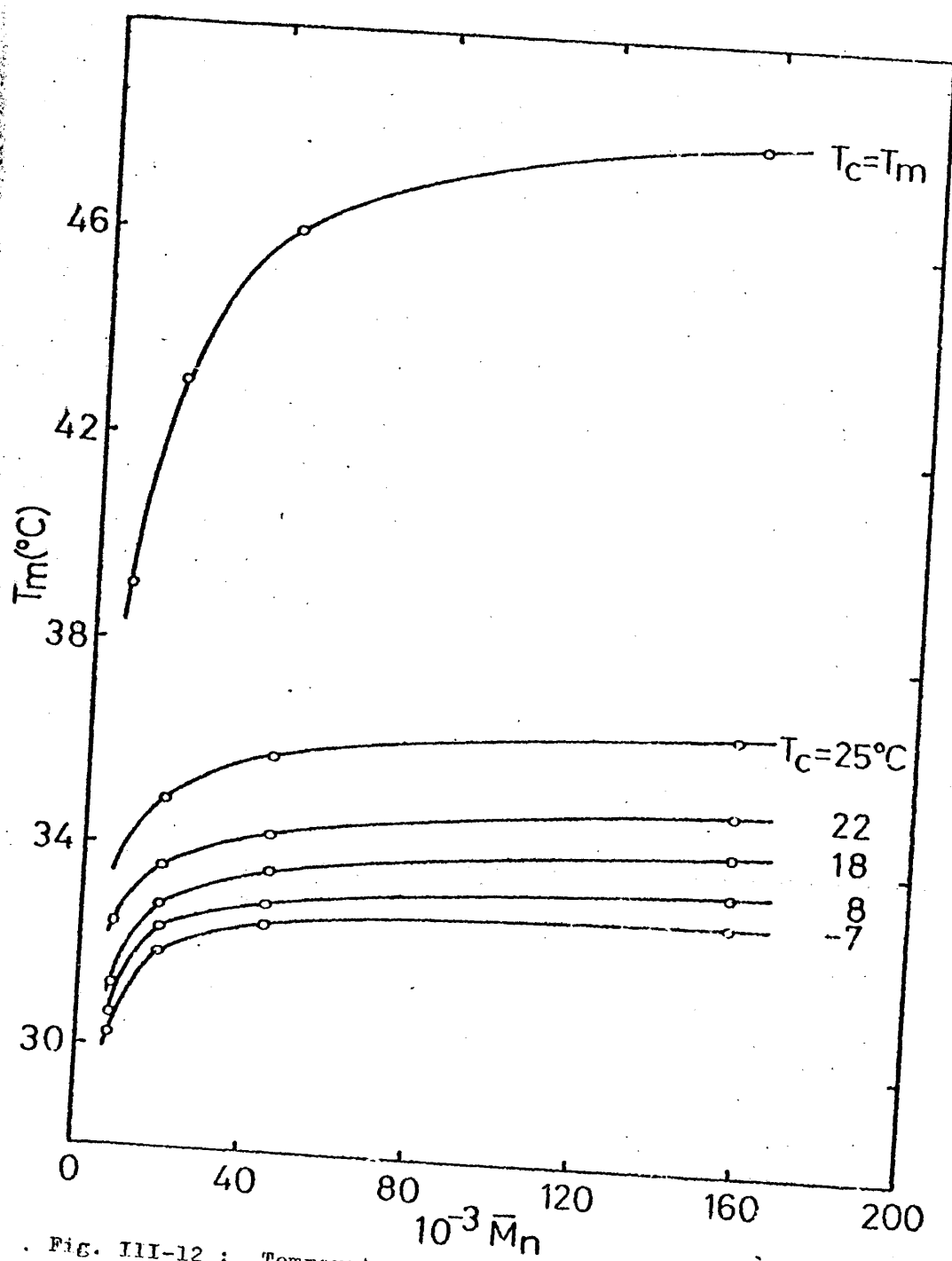


Fig. III-12 : Temperaturas de fusión del PTO a partir del 10% de transformación

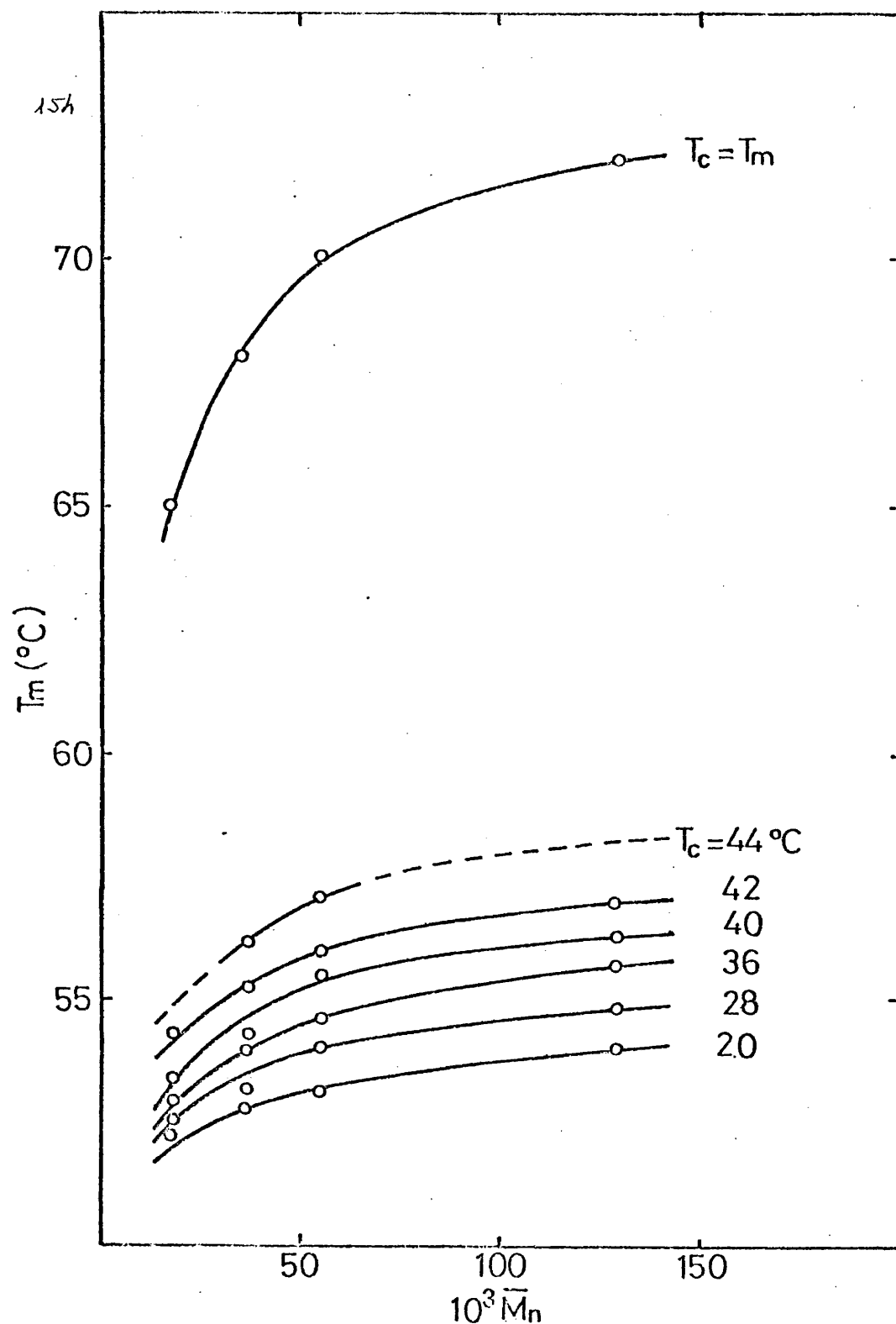


Fig. III-13 : Temperaturas de fusión del PDMO a partir del 10% de transformación

III-3d.- Entalpía y entropía de fusión

La determinación de la entalpía de fusión se realizó a partir de la depresión de la temperatura de fusión en sistemas polímero-diluyente. Se escogieron diluyentes con temperatura de ebullición muy superior a la de fusión del polímero, tales como tetralina ($P_e = 207^\circ\text{C}$) y benzoato de etilo ($P_e = 248^\circ\text{C}$).

En la figura III-14 puede verse la representación de la ecuación (III-14) para el PTO en tetralina y benzoato de etilo, y para el PDMO en tetralina.

A partir de la ordenada en el origen y de la pendiente se deducen unos valores para el PTO de la entalpía de fusión de 3240 cal/mol en tetralina y 3350 cal/mol en benzoato y unos valores de B de -7,6 y -9,1 cal/cm³ respectivamente.

Para el PDMO se ha obtenido un valor de 2950 cal/mol para la entalpía y -0,9 cal/cm³ para la densidad de interacción.

Se observa que el valor de B, en el caso de la tetralina, es superior en el caso del PTO. La explicación está en que el valor de 9,5 para el parámetro de solubilidad de la tetralina está mucho más próximo al valor 9,4 del parámetro de solubilidad del PTO que al valor 7,9 para el PDMO. Por otra parte, la polaridad del benzoato de etilo es la causante del superior valor de B en este diluyente, ya que los ésteres, como se vio en el capítulo anterior tienen unas componentes en el parámetro de solubilidad más parecidas en conjunto al polímero que los hidrocarburos.

La comparación de los resultados obtenidos puede hacerse de dos maneras: en primer lugar, se puede comparar al PTO con los poliéteres lineales de fórmula general $\left[(\text{CH}_2)_y - \text{O} \right]_n$

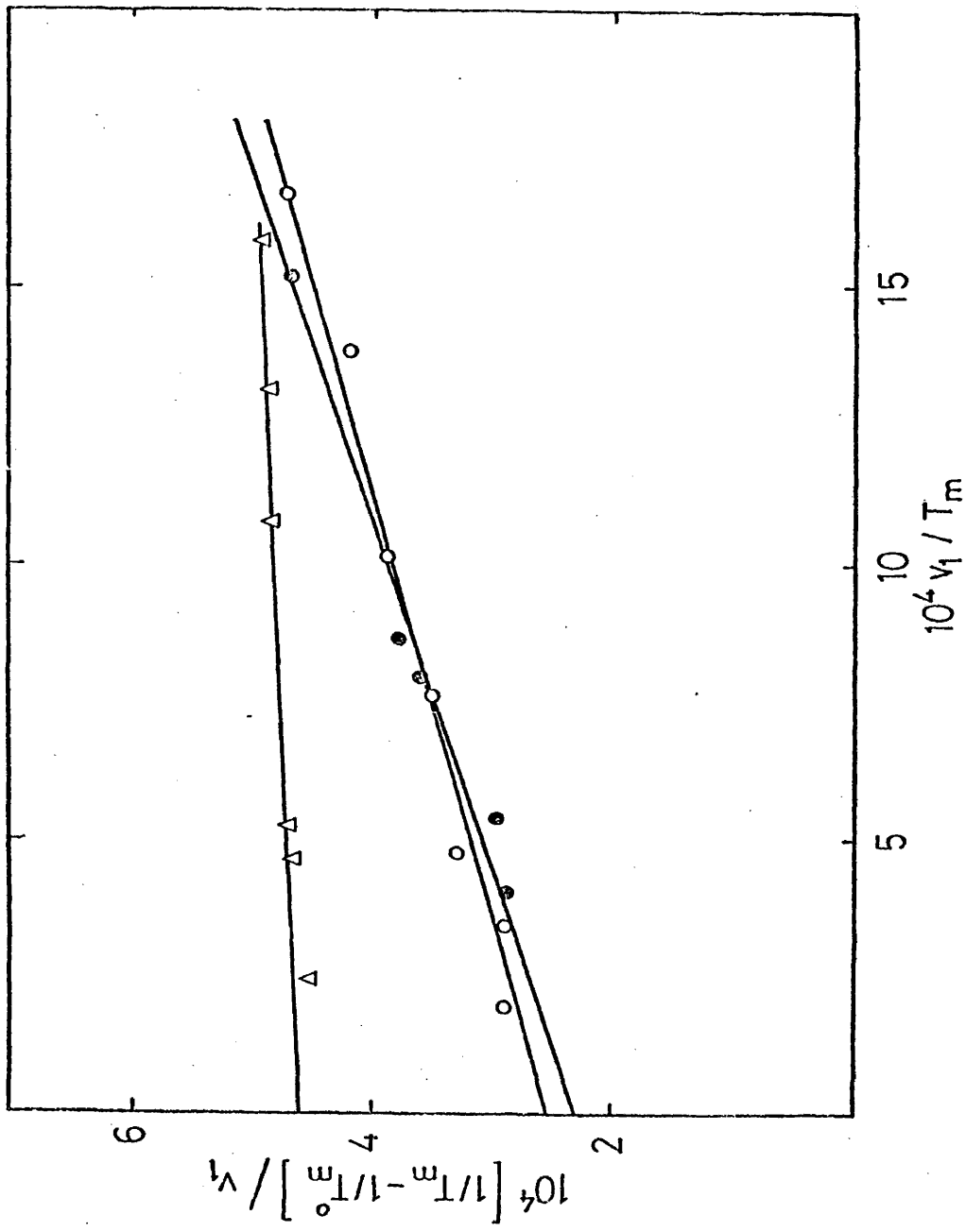


Fig. III-14 : Determinación de la entalpía de fusión (●PTO en benzoato de etilo, OPTO en tetralina, Δ PDMO en tetralina)

cuyo término límite es el polietileno. En segundo lugar, se puede analizar la influencia de los sustituyentes en el PDMO con respecto al PTO.

En la tabla III-5 pueden verse los datos comparados de los polietéres lineales, junto con el PDMO.

Se observa que la T_m^0 del PTO es la más baja de toda la serie. La explicación hay que buscarla analizando los dos factores que influyen en ella: la entalpía y la entropía de fusión.

Exceptuando los dos primeros términos de la serie, se observa en la tabla III-5 que la entropía de fusión por enlace apenas varía en los poliéteres lineales reportados, cuyo término límite es el polietileno.

El término configuracional de la entropía en la ecuación (III-6) para los poliéteres en cuestión ha sido calculado por Mark (52) a partir de la función de partición configuracional. Los valores obtenidos apenas difieren para todos los términos de la serie (a excepción del polióxido de metileno). Esto es debido a que si bien la función de partición configuracional presenta un máximo para el polióxido de trimetilino, esto va acompañado de un descenso en el coeficiente de temperatura $d \ln z/dT$.

La primera deducción que puede hacerse es, pues, que para la fusión de los poliéteres, si se exceptúan los dos primeros miembros, es constante en todos ellos la entropía total de fusión y la entropía configuracional, y, como consecuencia, la admisión de la ecuación (III-6) implica también la equivalencia en la parte entrópica debida al cambio de volumen.

Si en la parte entrópica no hay diferencias, la explicación

TABLA III-5

Magnitudes termodinámicas en la fusión de poliéteres

<u>Polímero</u>	<u>y</u>	<u>T_m(°C)</u>	<u>ΔH_u (cal/enlace)</u>	<u>ΔS_u cal/enlace °K</u>	<u>Referencia</u>
PMO	1	180	795	1,75	47
PEO	2	78	660	1,88	48
PTO	3	50	825	2,55	este trabajo
PDMO	3	75	492	1,41	" "
PHO	6	82	828	2,34	42
POO	8	83	860	2,40	49
PDO	10	92	921	2,50	50
PE	∞	145,5	960	2,29	21,51

para la temperatura de fusión ha de estar en la parte entálpica. En la tabla III-5 se observa, efectivamente, un crecimiento paralelo entre la temperatura y la entalpía de fusión, exceptuando - los dos primeros términos, en los que la variación se da tanto - en la parte entrópica como en la entálpica.

En cuanto al PDMO, según la tabla III-5, se observa que los valores de la entalpía y entropía son inferiores a los del PTO, aunque el descenso es superior en la entropía, como consecuencia de lo cual, la temperatura de fusión ha aumentado.

Una explicación para el descenso en la entalpía de fusión - la constituye el distinto empaquetamiento en la celdilla cristalina, y como consecuencia, la densidad del cristal.

Teniendo en cuenta que los ejes de la celdilla unidad para la modificación III (la más estable) del PTO valen $a = 9,23 \text{ \AA}$ -- $b = 4,82 \text{ \AA}$ y $c = 7,21 \text{ \AA}$. Como hay cuatro unidades monoméricas - por celdilla (37), el cálculo de la densidad resulta ser $1,20 \text{ gr cm}^{-3}$.

En cuanto al PDMO, su modificación más estable, la II, tiene con ejes $a = 8,93 \text{ \AA}$, $b = 7,48 \text{ \AA}$ y $c = 8,35 \text{ \AA}$ con un ángulo - $\beta = 97,90$ y cuatro unidades monoméricas por celdilla (40). Por - consiguiente, el volumen de la celdilla es de $552,13 \text{ \AA}^3$ y la densidad correspondiente es $1,037 \text{ gr. cm}^{-3}$.

Así pues, el mayor empaquetamiento en la forma cristalina - del PTO explica su mayor entalpía de fusión.

En cuanto al término entrópico, presenta un valor más bajo en el PDMO. Teniendo en cuenta que para los poliéteres lineales el término más importante de la ecuación (III-6) es el debido al

cambio de entropía a volumen constante (3 , 52), el inferior valor de la función de partición configuracional para el PDMO (29) es de suponer que conduzca a un valor inferior para la entropía configuracional y, por tanto, para la entropía total de fusión.

En conclusión, la mayor rigidez estructural en el PDMO es - la causante no sólo de un aumento en la T_g con respecto al PTO, sino también de la T_m , y, por ello, en ambos polímeros, el cociente T_m / T_g adopta el mismo valor: aproximadamente 1,6.

161

BIBLIOGRAFIA CORRESPONDIENTE AL CAPITULO III

- 1.- R. Boyer, Rubber Chem. Techn., 36, 1303 (1963)
- 2.- W. R. Moore, "An Introduction to Polymer Chemistry", University of London Press. Ltd. (1967)
- 3.- A. E. Tonelli, J. Chem Phys., 52, 4749 (1970)
- 4.- R. A. Oriani, J. Chem. Phys., 19, 93 (1951)
- 5.- T. L. Hill, "Introduction to Statistical Thermodynamics" - Addison-Wesley Publishers, Inc., Reading, Mass., (1960)
- 6.- P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules" Interscience Publishers, Inc., New York (1968)
- 7.- L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", Mc. Graw-Hill New York, (1964)
- 8.- R. Chiang y P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2857(1961)
- 9.- L. A. Wood y N. Bekkedahl, J. Appl. Phys., 17, 362 (1946)
- 10.- J. D. Hoffman y J. J. Weeks, J. Res. Natl. Bur. Std., 60, - 465 (1958)
- 11.- P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223 (1949)
- 12.- P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2857 (1962)
- 13.- P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51 (1942)
- 14.- P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, (1953)
- 15.- J. D. Hoffman y J. J. Weeks, J. Res. Natl. Bur. Std., 66A, 13 (1962)
- 16.- P. J. Flory y A. Vrig, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3548 (1963)
- 17.- J. D. Hoffman y J. L. Lauritzen, J. Res. Natl. Bur. Std(A64) 73 (1960)
- 18.- L. Mandelkern, J. Polym. Sci., 47, 494 (1960)
- 19.- M. Gopalan y L. Mandelkern, J. Phys. Chem., 71, 3833 (1967)
- 20.- L. A. Wood, Rubber Chem. Techn., 36, 103 (1963)

- 21.- F. A. Quinn, Jr., y Mandelker, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3178 (1958)
- 22.- "Diferential Thermal Analysis", M. I. Pope y M. D. Indd., - ed. Heyden and Son. Londres, (1977)
- 23.- P. J. Flory, L. Mandelkern y H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2352 (1951)
- 24.- E. Ergoz, J. G. Fatou y L. Mandelkern, Macromolecules, 5, - 147 (1972)
- 25.- A. H. Willbourn, Trans. Faraday. Soc., 54, 717 (1958)
- 26.- J. J. Stratta, F. P. Reding y J. A. Faucher, J. Polym. Sci., A, 2, 5017 (1964).
- 27.- R. E. Wetton, G. S. Fielding-Russell y K. U. Fulcher, J. Polym. Sci., C, 30, 219 (1968)
- 28.- J. A. Faucher y J. V. Koleske, Polymer, 9, 44 (1968)
- 29.- E. Saiz, E. Riande, J. Guzman y J. De Abajo, J. Chem. Phys., 73, 958 (1980)
- 30.- J. E. Mark y D. S. Chiu, J. Chem. Phys., 66, 1901 (1977)
- 31.- Y. Takahashi y J. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 98, 3756 - (1976)
- 32.- D. S. Chiu, Y. Takahashi y J. E. Mark, Polymer, 17, 670 - (1976)
- 33.- E. Jenckel, Kolloid. Z., 130, 64 (1953)
- 34.- R. G. Beamon, J. Polym. Sci., 9, 470 (1952)
- 35.- D. W. Van Krevelen y P. J. Hoftyzer, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam (1972)
- 36.- O. B. Edgar y R. Hill, J. Polym. Sci., 8, 1 (1952)
- 37.- H. Tadokoro y otros, Makromol. Chem., 109, 96 (1967)
- 38.- H. Kakida y otros, Macromolecules, 3, 569 (1970)

- 39.- Y. Takahashi y otros, J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed, 19, - 1152 (1981)
- 40.- Y. Takahashi y otros, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 1863 (1980)
- 41.- C. Marco, A. Bello y J. G. Fatou, Makromol. Chem., 179, --- 1333 (1978)
- 42.- C. Marco, J. G. Fatou, A. Bello y A. Blanco, Makromol. Chem. 181, 1357 (1980)
- 43.- A. M. Rijke y L. Mandelkern, J. Polym. Sci., Polym. Phys. - Ed, 8, 225 (1970)
- 44.- L. Mandelkern, Chem. Revs., 56, 903 (1956)
- 45.- C. Booth y otros, J. Polymer Sci., B, 8, 731 (1970)
- 46.- D. Jadraque, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1975)
- 47.- M. Inone, J. Polym. Sci., 51, 518 (1961)
- 48.- L. Mandelkern, J. Appl. Phys., 26, 443 (1955)
- 49.- C. Marco, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1976)
- 50.- J. Tinas, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1975)
- 51.- H. W. Starkweather, Jr. y R. H. Boyd, J. Phys Chem. 64, 410 (1960)
- 52.- J. E. Mark, J. Chem. Phys., 67, 3300 (1977)

165

CAPITULO IV

CRISTALIZACIÓN A PARTIR DEL ESTADO FUNDIDO

CAPITULO IVCRISTALIZACION A PARTIR DEL ESTADO FUNDIDOIV-1.- INTRODUCCION

A pesar de que existen marcadas diferencias entre las sustancias poliméricas con respecto a las monomoleculares, como -- consecuencia del alto número de enlaces covalentes existentes -- en la cadena principal, los polímeros tienen también la propiedad de existir en diferentes estados.

Así, en el diagrama de Rayos X de un polímero puede aparecer únicamente un halo difuso, característico de las sustancias amorfas, o bien mostrar reflexiones discretas propias de la ordenación cristalina, coexistente con una zona difusa, prueba de que la cristalinidad no es total. Se emplea así el término de -- polímero cristalino para aquel en el cual coexisten zonas amorfas y cristalinas, que Flory (1) consideró como dos fases en -- equilibrio.

El estado amorfo se caracteriza por un cierto grado de libertad de rotación de los enlaces, que depende de la naturaleza del polímero.

Por otra parte, en condiciones adecuadas de temperatura, -- presión, tensión o influencia del medio puede surgir una ordenación de las cadenas macromoleculares o parte de ellas, como consecuencia de lo cual, los enlaces muestran una fuerte preferencia por ciertas conformaciones especialmente favorables, y resulta una estructura ordenada tridimensional, con los ejes de -- las cadenas paralelos entre sí.

Varios son los factores que determinan la cristalinidad en polímeros (2,3). El más importante de ellos es la regularidad estructural y química, aunque es fundamental que se den las --- condiciones termodinámicas y cinéticas necesarias. Así la cristalización se desarrolla a velocidades observables únicamente a temperaturas bastante por debajo de la de fusión, es decir, en condiciones muy lejanas del equilibrio termodinámico. La consecuencia es que incluso para polímeros de estructura muy regular, la cristalinidad alcanzada nunca llega a ser total.

Así pues, en los polímeros cristalinos siempre hay una importante parte amorfa. Además, el tamaño de las entidades cristalinas es mucho menor que la longitud total de la cadena, por lo que sólo una parte pequeña de la misma puede participar del cristalito.

El primer modelo cristalino fue el modelo micelar de Bunn, según el cual, la cadena polimérica toma parte en distintas estructuras cristalinas.

Posteriormente, a partir de la obtención de monocristales, en los cuales las cadenas de polímero estaban siempre orientadas en el eje vertical, surgió la teoría de cadena plegada, que, en principio, Fisher y Keller sugirieron que el plegado era adyacente y regular.

Más tarde, sin embargo, Flory, mediante teorías de termodinámica estadística de polímeros, demostró que el plegado había de ser no adyacente y no regular, que es el modelo aceptado actualmente.

El desarrollo de la cristalinidad puede seguirse experimentalmente de dos maneras: la determinación directa de la velocidad de cristalización a temperatura constante mediante técnicas

microscópicas o bien la observación del cambio de una magnitud que sea sensible a la cristalinidad, como puede ser el volumen específico, a través de técnicas dilatométricas.

Estas últimas conducen a representaciones del cambio en el volumen específico frente al tiempo típicamente sigmoidales, es decir, en la cristalización a partir del fundido a una temperatura inferior a la de fusión existe primeramente un periodo de inducción en el que no se observa cristalización y que está relacionado con la dificultad de formación de núcleos estables. - Posteriormente, la velocidad se autoacelera, hasta llegar a un pseudoequilibrio de cristalización, a pesar de que la cristalinidad sigue desarrollándose, en forma muy lenta, durante mucho tiempo.

Por otra parte, se advierte una fuerte dependencia de la velocidad con la temperatura, así como con el peso molecular y su distribución.

Los primeros trabajos sobre polietileno, demostraron esta gran dependencia (4,5), por lo que se hace necesario trabajar - con fracciones cuya distribución sea lo más estrecha posible.

IV-2.- CINETICA DE LA CRISTALIZACION

El desarrollo de la cristalización conlleva dos procesos - (2), nucleación y crecimiento, de tal forma que se puede describir mediante una frecuencia de nucleación, N , y una velocidad - de crecimiento, G , de cada uno de los ejes cristalográficos.

Cuando el sistema se lleva a una temperatura por encima de la temperatura de fusión en equilibrio, las isothermas son totalmente reproducibles, al evitarse el efecto de núcleos aparentemente más estables que conducirían a la no reproducibilidad de las isothermas.

Mediante este sobrecalentamiento, se consigue, pues, una - nucleación homogénea, es decir, los centros de cristalización - se forman espontáneamente al azar en el seno de la fase debido a fluctuaciones térmicas, y la velocidad de producción es constante a lo largo del tiempo (6).

Cuando se utilizan temperaturas de fusión aparentes, puede existir un efecto de cristalización "sembrada" que da lugar, para las mismas temperaturas de cristalización, a isothermas aceleradas, como se ha demostrado en el caso de otros poliéteres - (7,8).

El número de núcleos generados en un intervalo de tiempo - $d\tau$ (2):

$$dn = N'(\tau) \{1 - X(\tau)\} d\tau \quad (\text{IV-1})$$

en donde N' es la frecuencia de nucleación estacionaria por unidad de masa no transformada, y $X(\tau)$ es la fracción de masa transformada en el tiempo τ .

El desarrollo teórico de la cinética de cristalización, -- sin tener en cuenta el impedimento de unos núcleos sobre otros, fue realizado primeramente por Von Góler y Sachs (9). Denominado $w(t, \tau)$ a la masa que alcanza un núcleo en el tiempo t , debido a un crecimiento sin restricciones en el tiempo, entonces la fracción de masa transformada en el tiempo t , vale:

$$X(t) = \int w(t, \tau) \, dn \quad (\text{IV-2})$$

Sustituyendo (IV-1) en (IV-2) queda:

$$X(t) = \int w(t, \tau) \, \dot{N}(\tau) \{1 - X(\tau)\} \, d\tau \quad (\text{IV-3})$$

que puede ponerse en función del volumen del núcleo, $v(t, \tau)$, -- teniendo en cuenta las densidades de la fase líquida y cristalina:

$$X(t) = \frac{\rho_c}{\rho_l} \int v(t, \tau) \, \dot{N}(\tau) \{1 - X(\tau)\} \, d\tau \quad (\text{IV-4})$$

en donde ahora \dot{N} es la frecuencia de nucleación por unidad de volumen transformado.

Esta ecuación puede resolverse si se asume que $\dot{N}(\tau)$ es constante e independiente de la masa transformada, y que $v(t, \tau)$ puede expresarse en la forma:

$$v(t, \tau) = f_i \cdot G^i (t - \tau)^i \quad (\text{IV-5})$$

donde G es la velocidad de crecimiento, el exponente i define la geometría del centro, según sea mono-, bi- o tridimensional y f_i es un factor de forma característico de la geometría del centro en crecimiento.

Cuando $i=3$, ha sido dada por Göler - Sachs una solución de la ecuación (IV-4), en la forma:

$$1 - \lambda(t) = 1 - \cosh K_3 t \cos K_3 t \quad (\text{IV-6})$$

donde $1 - \lambda(t)$ es la fracción de masa polimérica que ha cristalizado en el tiempo t , es decir, el tanto por uno de cristalinidadada con lo cual sólo tienen sentido físico las soluciones de la ecuación (IV-6) en que el grado de cristalinidada sea menor o igual a la unidad. Imponiendo esta restricción resultan las siguientes ecuaciónes:

$$1 - \lambda(t) = (K_3 t)^4 / 4 \quad (\text{IV-7})$$

$$1 - \lambda(t) = (K_2 t)^3 / 6 \quad (\text{IV-8})$$

$$1 - \lambda(t) = (K_1 t)^2 / 2 \quad (\text{IV-9})$$

para crecimiento tri-, bi- y monodimensional, respectivamente

Las tres ecuaciones anteriores pueden ponerse en la forma general:

$$1 - \lambda(t) = K \cdot t^n \quad (\text{IV-10})$$

de tal forma que la representación doble logarítmica de la cristalinidada frente al tiempo permite deducir, de la pendiente de los tramos rectos obtenidos, el exponente n , y, por tanto, el tipo de crecimiento que tiene lugar.

Sin embargo, a partir de un cierto valor de la cristalinidad, que depende de la T_c y del peso molecular, la velocidad de cristalización real es menor que la prevista mediante (IV-10), lo que se traduce en el hecho de que la representación antes citada sólo da tramos rectos para bajas cristalinidades.

Posteriormente se desarrollaron expresiones más exactas, - teniendo en cuenta el impedimento de unos núcleos sobre otros, (10-13).

Estas teorías se basan en el hecho de que al suponer los - núcleos estadísticamente espaciados en la masa a transformar, - parte de ellos no podrán desarrollarse, impedidos por la masa - ya trasformada.

El desarrollo puede hacerse (2) considerando dos tipos de núcleos, unos reales y otros ficticios, llegando al final a la conocida expresión de Avrami:

$$\ln \frac{1}{1-X} = K t^n \quad (\text{IV-11})$$

en donde n vale 4, 3 o 2 en el caso, respectivamente de crecimiento tri-, bi- o monodimensional, si la nucleación es homogénea. En el caso de que esta sea heterogénea debido a que la velocidad de nucleación siga una ley de primer orden respecto a la -- constante de velocidad o porque existan heterogeneidades en el sistema capaces de desarrollarse, los valores de n están comprendidos entre 3-4, 2-3 o 1-2, respectivamente.

La ecuación (IV-11) puede ponerse en función de los volúmenes específicos, propiedad fácilmente medible experimentalmente, y de la fracción de masa transformada a tiempo infinito, $1 - \lambda_\infty$.

Así de llega a la expresión (2):

$$\ln \frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty} - V_0} = - \frac{1}{1 - \lambda_{\infty}} K t^n \quad (\text{IV-12})$$

en donde V_0 , V_t , V_{∞} son los volúmenes específicos correspondientes a tiempo cero, a tiempo t y al final de la transformación, - respectivamente.

Llamando θ al tanto por uno de transformación, tendremos:

$$1 - \theta = \frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty} - V_0} \quad (\text{IV-13})$$

y sustituyendo en (IV-12) y agrupando constantes, resulta:

$$-\ln (1 - \theta) = K_1 \cdot t^n \quad (\text{IV-14})$$

que es una expresión más generalizada de la ecuación de Avrami.

Pese a las enormes simplificaciones introducidas en el desarrollo tanto de Göler-Sachs como de Avrami, estas ecuaciones se cumplen en la gran mayoría de los polímeros para bajos niveles de transformación, aunque el proceso real, a transformaciones mayores, es mucho más lento que el predicho por la teoría. En cualquier caso, estas ecuaciones son válidas en la descripción de la cristalización.

IV-3.- COEFICIENTE DE TEMPERATURA EN LA CRISTALIZACION ISOTERMICA

Como ocurre en todos los procesos termodinámicos, también en la cristalización de polímeros la temperatura es uno de los factores que la gobiernan. Máxime teniendo en cuenta que concurren en ella dos procesos: la nucleación y el posterior crecimiento de los cristalitos.

El cambio de la velocidad en el intervalo en el cual la cristalización es posible, es decir, entre la temperatura de fusión y la de transición vítrea, sigue la siguiente tendencia (2,14): a temperaturas muy próximas al punto de fusión, que corresponde a bajos subenfriamientos, la velocidad de cristalización es muy lenta y no se aprecia aparición de cristalinidad en un tiempo razonable. Al descender la temperatura, sin embargo, la cristalización es medible experimentalmente y la velocidad pasa por un máximo, para luego decrecer, hasta llegar a la temperatura de transición vítrea. Hay casos en que la velocidad se hace tan grande que no es posible seguirla y, por lo tanto, detectar la temperatura a la cual la velocidad es máxima.

Así pues, para estudiar la influencia de la temperatura en el proceso de cristalización es necesario analizar el coeficiente de temperatura tanto de la nucleación como del crecimiento.

Refiriéndose al primer proceso, en el caso de nucleación homogénea, la velocidad de nucleación estacionaria por unidad de volumen y tiempo puede expresarse mediante la ecuación de Turnbull y Fisher (15):

$$\dot{N} = N_0 \exp \left[\frac{-E_D - \Delta F^*}{RT} \right] \quad (\text{IV-15})$$

en donde N_0 es el factor de frecuencia, E_D es la energía libre de transporte de la cadena polimérica en la interfase sólido--líquido y ΔF^* es la barrera de energía libre necesaria para formar un núcleo estable, es decir, la energía libre de nucleación.

Para expresar la dependencia de la velocidad de nucleación con la energía libre hay que postular un modelo de núcleo. Se han propuesto una serie de modelos, siendo los dos más característicos el núcleo cilíndrico (nucleación tridimensional) y el núcleo obtenido por deposición molecular en la cara del cristal (nucleación bidimensional).

En cualquier caso, los núcleos se forman cuando, al subenfriarse el polímero a partir del estado fundido, las fluctuaciones de energía libre en la masa polimérica dan lugar a orientaciones favorables de las cadenas, originando núcleos que sólo son estables cuando alcanzan un determinado tamaño crítico. La energía libre de nucleación viene dada por la expresión:

$$\Delta F_{\text{nucleación}} = \Delta F_{\text{superficial}} - \Delta F_{\text{fusión}} \quad (\text{IV-16})$$

es decir, como diferencia entre la energía libre superficial -- del modelo de núcleo y la energía libre de fusión, magnitudes -- que han sido calculadas (1,16,17) mediante la termodinámica estadística.

El término de fusión viene expresado en función de la suma de las contribuciones de los cristalitos y de la mezcla de los segmentos cristalinos con los amorfos, considerando que los extremos de la cadena pueden ser excluidos del retículo cristali-

no, como si de irregularidades estructurales se tratara.

En cuanto al término de la energía libre superficial, si se considera para el núcleo un modelo cilíndrico, viene dado -- por (1,17):

$$\Delta F = 2 \xi \sigma_u (\pi \rho)^{1/2} - \frac{\xi \rho}{xN} \Delta f_u +$$

$$+ RT \left[\frac{1}{x} \ln \left\{ 1 - \frac{\xi \rho}{xN} \right\} + \frac{\rho}{xN} \left\{ \ln D + \ln \frac{x - \xi + 1}{x} \right\} \right]$$

(IV-17)

en donde N es el número de cadenas de x unidades, σ_u y σ_e son las energías libres interfaciales lateral y basal, respectivamente, ξ y ρ son las unidades que se repiten a lo largo del cilindro y en la sección del mismo, respectivamente, Δf_u es la energía libre de fusión por unidad que se repite para una cadena de peso molecular infinito y

$$\ln D = - \frac{2\sigma_e}{RT}$$

(IV-18)

En pesos moleculares elevados, $x \rightarrow \infty$ y $\xi \ll x$, por lo que la ecuación (IV-17) se convierte en:

$$\Delta F = 2 \xi \sigma_u (\pi \rho)^{1/2} + 2 \rho \sigma_e - \xi \rho \Delta f_u$$

(IV-19)

Posteriormente, Mandelkern, Fatou y Howard (18) han desarrollado nuevas expresiones para modelos de cadena de peso molecular finito. En este caso, la energía libre superficial para un modelo de núcleo cilíndrico viene dada por:

$$\Delta F = 2 \xi \sigma_u (\pi \rho)^{1/2} - \rho RT \ln D - \xi \rho \Delta f_u -$$

$$- RT \left[N \ln \left\{ 1 - \frac{\xi \rho}{xN} \right\} - \rho \ln \left\{ \frac{x - \xi + 1}{x} \right\} \right]$$

(IV-20)

Esta expresión describe una superficie con un punto de silla, para las condiciones:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_{\xi} = 0 \quad , \quad y \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{\rho} = 0 \quad \text{(IV-21)}$$

cuyas coordenadas corresponden a las dimensiones críticas del núcleo que vienen dadas por:

$$\rho^{*1/2} = \frac{2 \pi^{1/2} \sigma_u}{\Delta f_u - RT/x - RT/(x - \xi^* + 1)} \quad \text{(IV-22)}$$

$$\frac{\xi^*}{2} \left\{ \Delta f_u - RT/x + RT/(x - \xi^* + 1) \right\} =$$

$$= 2 \sigma_e - RT \ln \frac{x - \xi^* + 1}{x} \quad \text{(IV-23)}$$

de donde se deduce:

$$\Delta F = \pi^{1/2} \rho^{1/2} \xi^* \sigma_u \quad \text{(IV-24)}$$

Para peso molecular infinito, estas expresiones se reducen a las obtenidas anteriormente por Flory para nucleación tridimensional:

$$\rho^* = \frac{4 \pi \sigma_u^2}{\Delta f_u^2} \quad \xi^* = \frac{4 \sigma_e}{\Delta f_u} \quad (\text{IV-25})$$

que conducen a:

$$\Delta F^* = \frac{8 \pi \sigma_u^2 \sigma_e}{\Delta f_u^2} \quad (\text{IV-26})$$

El término Δf_u puede aproximarse (2,17,19,20) mediante la expresión:

$$\Delta f_u = \Delta H_u \Delta T / T_m^0 \quad (\text{IV-27})$$

siendo ΔH_u , la entalpía de fusión, ΔT el subenfriamiento y T_m^0 la temperatura de fusión en equilibrio.

Una mejor aproximación resulta del hecho de que realmente la entalpía y la entropía de fusión son función de la temperatura, resultando entonces (19):

$$\Delta f_u = \Delta H_u \left(\Delta T / T_m^0 \right) \left(T / T_m^0 \right) \quad (\text{IV-28})$$

En el caso de nucleación por deposición monomolecular de -secuencias de cadenas, ha sido realizado un tratamiento análogo (21), resultando entonces, para peso molecular finito:

$$\begin{aligned} \Delta F = & 2 \xi \sigma_u + 2 \rho \sigma_e - \rho \xi \Delta f_u + \rho \xi \frac{RT}{x} - \\ & - RT \ln \frac{x - \xi + 1}{x} \end{aligned} \quad (\text{IV-29})$$

Del punto de silla correspondiente resultan entonces los siguientes valores para las coordenadas críticas:

$$\rho^* = \frac{2 \sigma_u}{\Delta f_u - RT/x - RT/(x - \xi^* + 1)} \quad (\text{IV-30})$$

$$\xi^* = \frac{2 \sigma_e - RT \ln \left\{ \frac{x - \xi^* + 1}{x} \right\}}{\Delta f_u - \frac{RT}{x}} \quad (\text{IV-31})$$

$$\Delta F^* = 2 \sigma_u \cdot \xi^* \quad (\text{IV-32})$$

Esta teoría predica, pues, la posibilidad de formar núcleos para $T = T_m$, pues el valor de ξ^* , y, por tanto, de ΔF^* no es infinito a esta temperatura.

Para peso molecular elevado, se obtienen las siguientes dimensiones para un núcleo crítico bidimensional:

$$\rho^* = \frac{2 \sigma_u}{\Delta f_u}, \quad \xi^* = \frac{2 \sigma_e}{\Delta f_u}, \quad \Delta F^* = \frac{4 \sigma_e \sigma_u}{\Delta f_u} \quad (\text{IV-33})$$

Si consideramos la aproximación (IV-27), las ecuaciones anteriores se pueden expresar en la forma:

$$\rho^* = \frac{2 \sigma_u}{\Delta H_u} \frac{T_m}{\Delta T}, \quad \xi^* = \frac{2 \sigma_e}{\Delta H_u} \frac{T_m}{\Delta T}, \quad \Delta F^* = \frac{4 \sigma_e \sigma_u}{\Delta H_u} \frac{T_m}{\Delta T} \quad (\text{IV-34})$$

De las ecuaciones (IV-26) y (IV-34) se deduce que para el peso molecular elevado, el valor de ΔF^* es proporcional a la expresión $(T_m/\Delta T)^n$, siendo $n = 1$ o $n = 2$ según la nucleación sea bi- o tridimensional, respectivamente.

Sustituyendo, pues en la ecuación de Turnbull-Fisher, resulta la siguiente ecuación para la velocidad estacionaria de nucleación:

$$\ln \dot{N} = \ln N_0 - \frac{E_D}{RT} - \frac{k}{T} \left(\frac{T_m}{\Delta T} \right)^n \quad (\text{IV-35})$$

en donde, si la nucleación es bidimensional tenemos:

$$n = 1, \quad k = \frac{4 \sigma_e \sigma_u}{R \Delta H_u} \quad (\text{IV-36})$$

y, para el caso de que sea tridimensional:

$$n = 2, \quad k = \frac{8 \pi \sigma_e \sigma_u^2}{R \Delta H_u^2} \quad (\text{IV-37})$$

Así pues, como consecuencia del término $T_m^n / (\Delta T^n T)$ la velocidad de nucleación se hace cero tanto en el cero absoluto como a $T = T_m$, tomando un valor máximo a una temperatura intermedia.

En cuanto al coeficiente de temperatura de la nucleación, toma un valor negativo muy grande en las proximidades de T_m , como consecuencia del predominio del término de energía libre. Sin embargo, si la T_c disminuye, el coeficiente llega a hacerse positivo, al predominar el término de transporte.

Por otra parte, el proceso de crecimiento puede estudiarse por microscopía. Se ha observado igualmente un coeficiente nega

tivo de temperatura en las proximidades de T_m , así como un máximo en la velocidad. Es decir, el crecimiento de las esferulitas está controlado por un proceso de nucleación secundaria (22). - La velocidad de crecimiento lineal viene entonces dada por:

$$\ln G = \ln G_0 - E_D / RT - \Delta F^* / RT \quad (\text{IV-38})$$

Otro parámetro medible experimentalmente es la velocidad total de cristalización, generalmente por técnicas dilatométricas. En algunos casos se ha considerado que esta velocidad no tiene necesariamente que presentar el mismo coeficiente de temperatura que el crecimiento esferulítico. Sin embargo, la experimentación realizada sobre algunos sistemas en que concurren medidas dilatométricas y de crecimiento (23) han demostrado la realidad de la hipótesis de que ambos coeficientes sean idénticos.

Por todo ello, puede establecerse que la constante específica de velocidad de la transformación total es una función de la energía libre de nucleación. De forma general, puede expresarse:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_D}{RT} - a \frac{\Delta F^*}{RT} \quad (\text{IV-39})$$

siendo $a = 1$ cuando coinciden los coeficientes de temperatura, o en caso contrario, un factor ligeramente menor que la unidad que corrige el valor de ΔF^* para el crecimiento.

Para peso molecular infinito y suponiendo $a = 1$, resulta:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_D}{RT} - k \frac{(T_m)^n}{T(\Delta T)^n} \quad (\text{IV-40})$$

en donde k y n tienen el mismo significado que en la ecuación - (IV-35).

Esta ecuación puede ponerse en función del tiempo necesario para alcanzar un cierto grado de transformación (τ_i), en la forma:

$$\ln (\tau_i)^{-1} = \ln (\tau_i^o)^{-1} - \frac{E_D}{RT} - k \frac{(T_m)^n}{T(\Delta T)^n} \quad (\text{IV-41})$$

Sin embargo, se requiere el conocimiento de la temperatura de fusión en equilibrio para cada peso molecular y es muy sensible a los valores elegidos para este parámetro, como consecuencia del término ΔT . Por ello es preferible utilizar los valores calculados de ΔF^* para tamaño finito, según determinan las ecuaciones (IV-24) o (IV-32) para la utilización de las cuales sólo es necesario el conocimiento de la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico para peso molecular infinito y la entalpía de fusión.

El último término de la ecuación (IV-41) es el dominante a bajos subenfriamientos, por lo que la representación del primer miembro frente a $(T_m / \Delta T)^n (1 / T)$ debe dar lugar a una línea recta, hecho que ocurre en muchos sistemas poliméricos.

En algunos casos y para grandes subenfriamientos, el término de transporte también tiene importancia, y hay que considerar la ecuación completa. En tal caso, es posible predecir la velocidad máxima y la temperatura a la cual ocurre a partir de parámetros que se pueden conocer por otros métodos (2).

Las limitaciones fundamentales que presenta la ecuación --- (IV-41) es que no tiene en cuenta el tamaño finito de la cadena y la correcta determinación de la entalpía y la temperatura de

fusión en equilibrio termodinámico, en particular esta última - ya que el término que juega un papel más importante es el subenfriamiento, $T_m - T_c$, pues los errores en la correcta estipulación de dicha temperatura influyen grandemente, sobretodo en la zona de bajos subenfriamientos.

IV-4.- PARTE EXPERIMENTALIV-4a.- Determinación de los volúmenes específicos.-

Tanto la ecuación de Göler-Sachs (IV-10) como la de Avrami (IV-12), pueden expresarse en función de volúmenes específicos, que es una magnitud fácilmente medible experimentalmente por dilatometría.

La ecuación (IV-13) muestra la dependencia del grado de transformación con los volúmenes específicos, teniendo en cuenta que V_0 coincide con el volumen específico del líquido amorfo a la temperatura de cristalización.

En cuanto al grado de cristalinidad, se puede expresar de la siguiente manera:

$$1 - \lambda(t) = \frac{V_a - V_t}{V_a - V_c} \quad (\text{IV-42})$$

Siendo V_a , V_c , y V_t los volúmenes específicos del líquido amorfo, del cristal y a tiempo t , respectivamente, a la temperatura de cristalización.

Si se utilizan técnicas dilatométricas, teniendo en cuenta la correlación entre los volúmenes específicos y las alturas del mercurio en el capilar, podemos poner:

$$1 - \theta = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \quad (\text{IV-43})$$

Siendo h_0 , h_t , y h_∞ , respectivamente, las alturas del mercurio al principio, a tiempo t y al final de la transformación. Por tanto, para el análisis de Avrami, no son necesarios los volúme

nes específicos.

En cuanto el grado de cristalinidad vendrá dado por:

$$1 - \lambda(t) = \frac{h_o - h_t}{h_o - h_{100\%}} \quad (\text{IV-44})$$

en donde $h_{100\%}$ sería la altura que alcanzaría el mercurio si la cristalización fuera total, magnitud que ha de calcularse necesariamente teniendo en cuenta la diferencia de los volúmenes específicos del amorfo y del cristal a la temperatura de cristalización.

Por tanto para determinar el grado de cristalización se hace necesario el conocimiento de los volúmenes específicos del polímero amorfo y del cristal en función de la temperatura.

Los volúmenes específicos del cristal, se conocen a partir de las dimensiones de la celdilla unidad (24,25), para los dos polímeros objeto de este trabajo. En cuanto a los del amorfo, se obtuvieron por picnometría.

Los coeficientes de expansión se determinaron de la siguiente forma: en las curvas de la fusión, como las de las figuras III-1 y III-2 se observa primeramente un tramo recto correspondiente a la expansión del mercurio, del polímero que haya cristalizado y del polímero en estado amorfo restante. Posteriormente se observa el cambio brusco debido a la fusión y, finalmente, otro tramo recto, que corresponde al cambio en el volumen específico del mercurio y del polímero amorfo.

Suponiendo aditividad en los volúmenes específicos, se cumplirá:

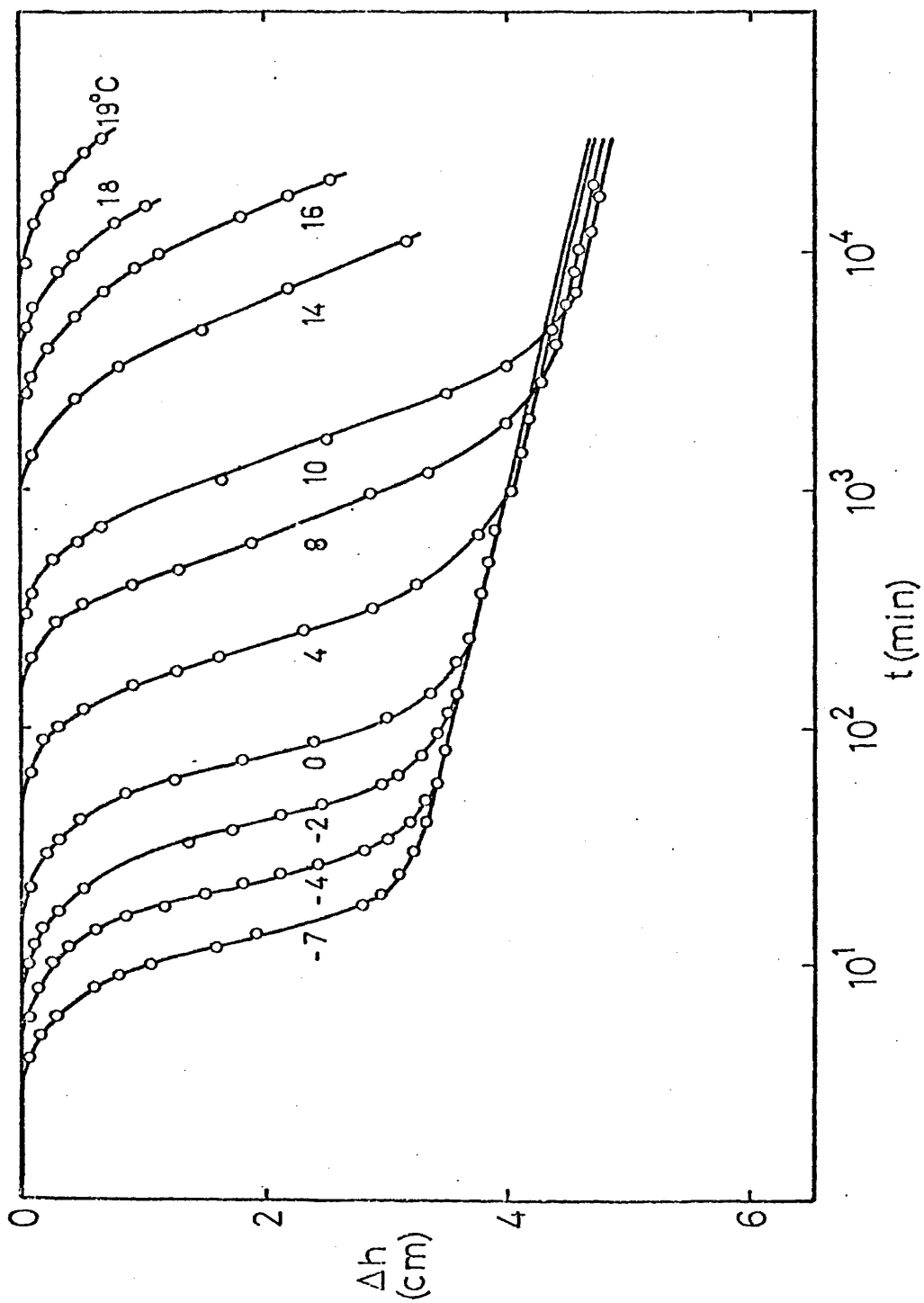


Fig.IV-1 : Isothermas de cristalización del PTO ($\bar{M}_n = 157.000$)

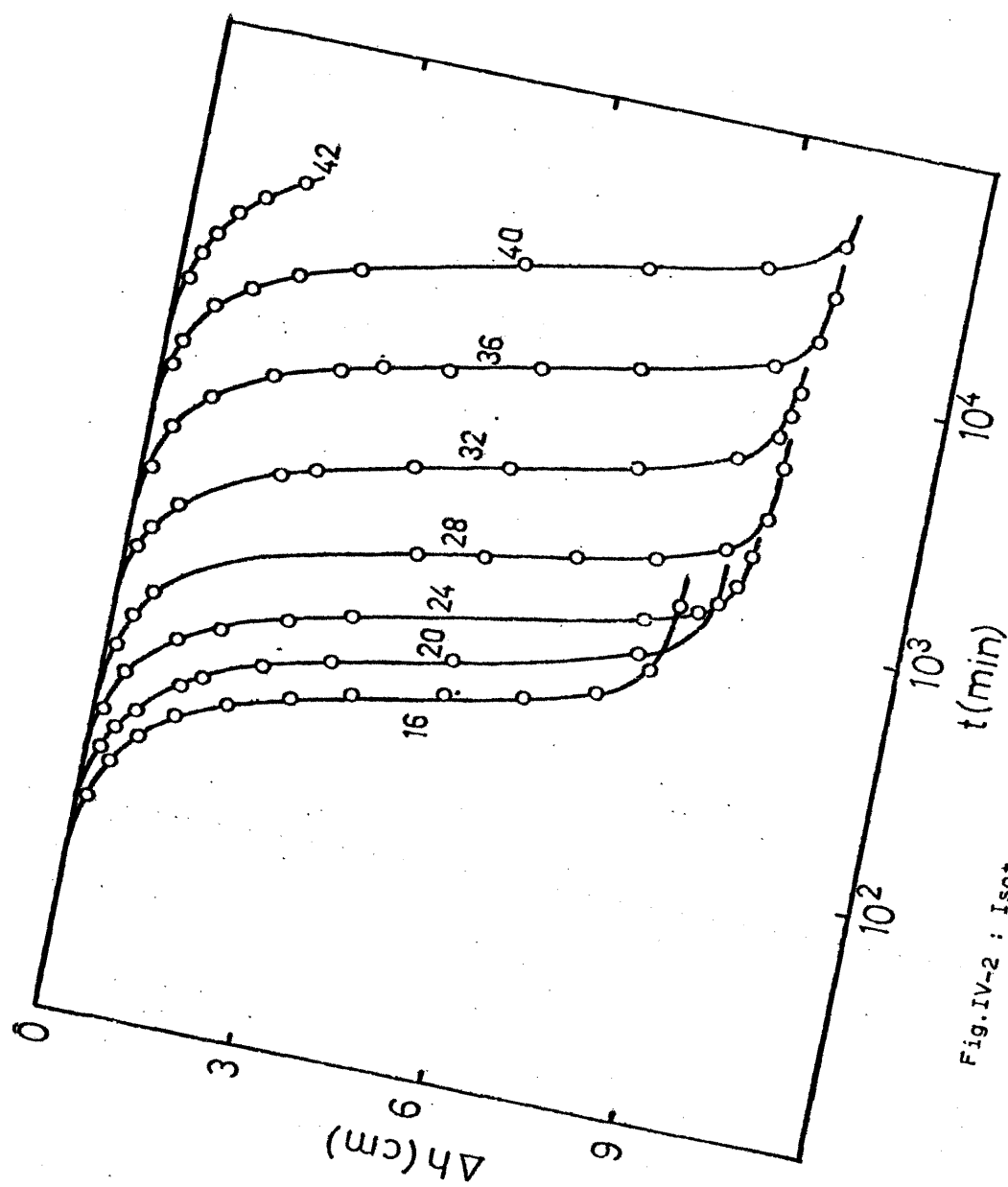


Fig.IV-2 : Isothermas de cristalización del PDMO ($\bar{M}_n = 130.000$)

$$\frac{\Delta h}{\Delta T} = \text{pte} = \frac{1}{\pi r^2} \left(\frac{m_a}{d_p} \alpha_a - \frac{m_c}{d_c} \alpha_c - \frac{m_{Hg}}{d_{Hg}} \alpha_{Hg} \right)$$

(IV-45)

en donde m es la masa, d es la densidad a 25°C, α es el coeficiente de expansión y los subíndices a , c , Hg se refieren, respectivamente, al polímero amorfo, al polímero cristalizado y al mercurio.

Conociendo la masa de mercurio y polímero que hay en el dilatómetro, así como la densidad del polímero amorfo a 25°C, determinada previamente por picnometría y teniendo en cuenta que $d_{Hg}^{25} = 13,5336 \text{ g/cm}^3$ y que su coeficiente de expansión (26) es $1,8182 \cdot 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$, se puede calcular el coeficiente de expansión del polímero amorfo, a partir de la pendiente del segundo tramo recto.

En cuanto al coeficiente de expansión del cristal, es necesario conocer el grado de cristalinidad de la muestra, para saber la fracción de polímero amorfo y cristalino. Por ello se siguió un procedimiento iterativo: a partir de la pendiente del primer tramo de la gráfica de fusión, realizada a partir de cristalización total, se estimó, en primera aproximación, un coeficiente de expansión del cristal. Suponiendo que la cristalización era del 60 %. Con dicho coeficiente se calculó, a partir del valor de $h_o - h_\infty$, la cristalinidad en segunda aproximación con la que volvió a calcularse el coeficiente de expansión. El sistema converge rápidamente.

Así se obtuvieron las siguientes ecuaciones para el PTO :

$$V_a = 0,925 + 1,0 \cdot 10^{-3} t \quad (\text{IV-46})$$

$$V_c = 0,816 + 7,0 \cdot 10^{-4} \cdot t \quad (\text{IV-47})$$

correspondiente a la modificación III.

En cuanto al PDMO, resultó:

$$V_a = 1,069 + 7,6 \cdot 10^{-4} \cdot t \quad (\text{IV-48})$$

$$V_c = 0,949 + 6,1 \cdot 10^{-4} \cdot t \quad (\text{IV-49})$$

para la modificación II, que es la más estable a alta temperatura. En todas las ecuaciones anteriores t indica la temperatura en grados centígrados.

Así pues, la ecuación para el incremento en el volumen específico para el PTO es:

$$\Delta V = 0,109 + 3,0 \cdot 10^{-4} \cdot t \quad (\text{IV-50})$$

y para el PDMO:

$$\Delta V = 0,120 + 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot t \quad (\text{IV-51})$$

A partir de aquí, la cristalinidad puede calcularse fácilmente según la ecuación:

$$1 - \lambda(t) = \frac{h_o - h_t}{V \frac{W}{\pi r^2}} \quad (\text{IV-52})$$

siendo W el peso total de polímero y r el radio del dilatómetro.

IV-4b.- Dilatometría.-

Mediante técnicas dilatométricas, se ha seguido la cinética de la cristalización, a través de la variación de los volúmenes específicos, o, más directamente en la altura del mercurio en función del tiempo de cristalización.

Los dilatómetros se construyeron a partir de varillas de vidrio capilares de 25 cm de longitud, graduadas en mm. La altura del mercurio se leía directamente sobre dicha graduación utilizando a veces un catetómetro cuando la diferencia de alturas era pequeña. El radio de los capilares se determinó previamente, mediante pesada, con mercurio tridestilado a varias temperaturas. Se utilizaron dilatómetros de dos series, una de las cuales tenía 0,57 mm de diámetro interno, y la otra, 0,61 mm. La construcción de los dilatómetros y su llenado fue el mismo que el reseñado en casos anteriores (7,8,27).

La cantidad de polímero utilizada osciló entre 0,15 y 0,40 gr, y la de mercurio tridestilado, entre 30 y 40 gramos.

Los baños termostáticos utilizados contenían una mezcla de etilénglicol-agua. Constaban de un sistema de agitación vigorosa, así como de una resistencia variable conectada a un termorregulador capilar de mercurio a través de un relé. La resistencia se ajustaba en virtud de la temperatura a la cual se iba a mantener el baño. Por otra parte, existía un circuito de refrigeración, por el que, si la temperatura lo requería, se hacía circular el líquido frío procedente de un criostato, o bien, aguacorriente. En temperaturas superiores a 30°C, no se utilizó el circuito refrigerante, mientras que entre 20 y 30°C se utilizó con agua corriente, y, por debajo de 20°C, se conectó el criostato.

El rango de temperaturas de cristalización entre -12 y 25°C para el PTO y entre 16 y 42°C para el PDMO. A temperaturas más altas de 25 o 42° , según el caso, no se trabajó debido a los enormes tiempos de cristalización, mientras que para el PTO no se utilizaron temperaturas inferiores a -12° ya que la cristalización era demasiado rápida como para estar seguros de la buena termostatación de la muestra. En el PDMO no se utilizaron temperaturas inferiores a 16°C porque, como se determinó en el capítulo III, por debajo de ella empiezan a coexistir dos formas cristalinas.

Las fracciones utilizadas, su numeración y su peso molecular promedio en número se encuentran en las tablas IV-1 y IV-2.

Las condiciones previas de fusión se establecieron entre -70 y 80° para el PTO y 90 y 100° para el PDMO.

En todos los casos se mantuvieron durante 15 minutos, con lo que se consiguieron isoterma reproducibles.

Después de ello, el dilatómetro se introducía rápidamente en el baño a la temperatura de cristalización, tomando este momento como origen de tiempos. La altura inicial (h_0) se leía cuando el sistema alcanzaba el equilibrio térmico.

Dos ejemplos de representaciones, típicamente sigmoidales, de Δh frente a t , pueden verse en las figuras IV-1 y IV-2. Se observa que en el PTO hay una importante cristalización secundaria, por lo que el valor de h_{∞} se extrapoló a cuatro décadas de tiempo del punto de corte de las tangentes a las zonas de auto-aceleración y pseudoequilibrio. Sin embargo, en el caso del PDMO, la cristalización térmica más bruscamente, por lo que se tomó la extrapolación a una década en el tiempo.

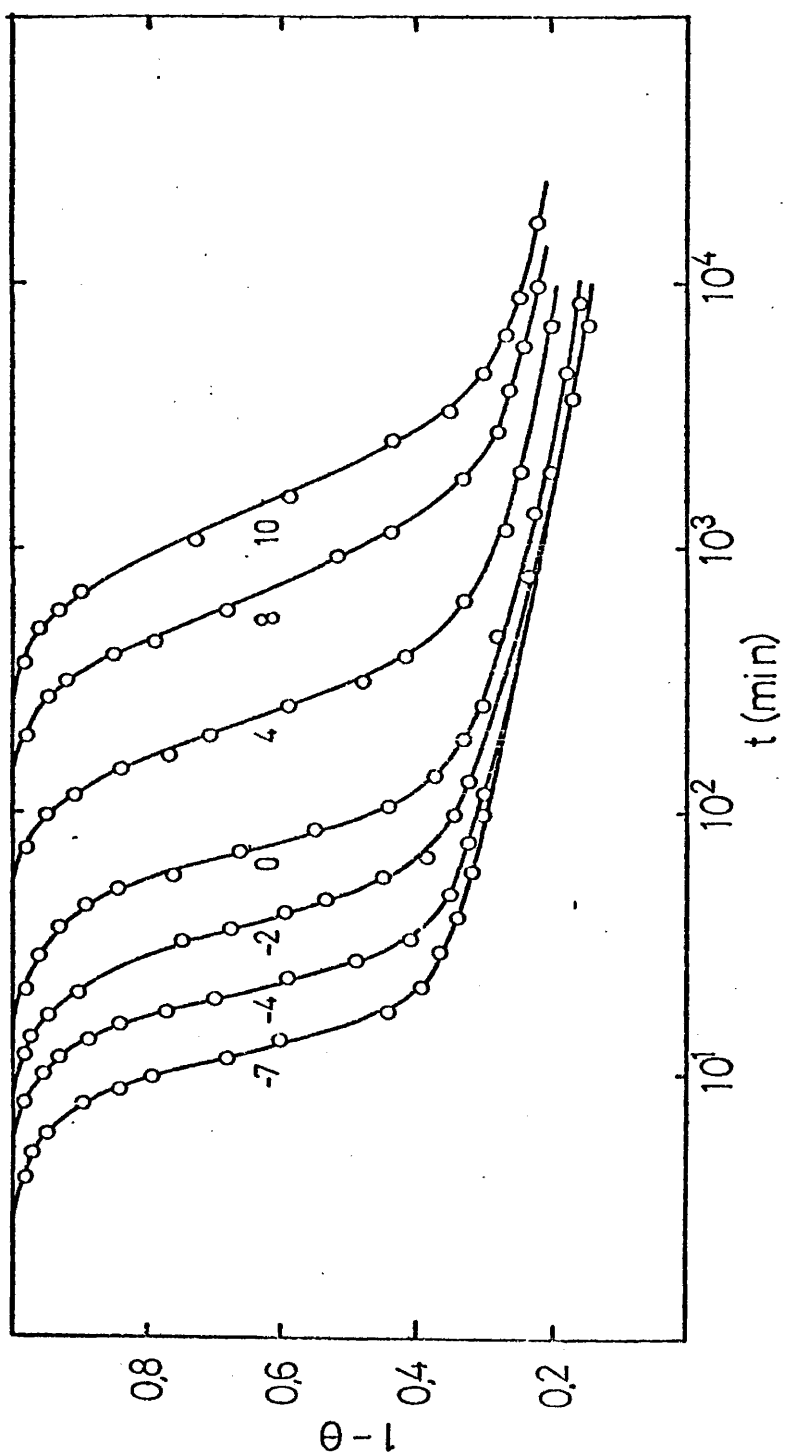


Fig. IV-3 : Curvas de transformación en la cristalización del PTO ($M_n = 157,000$)

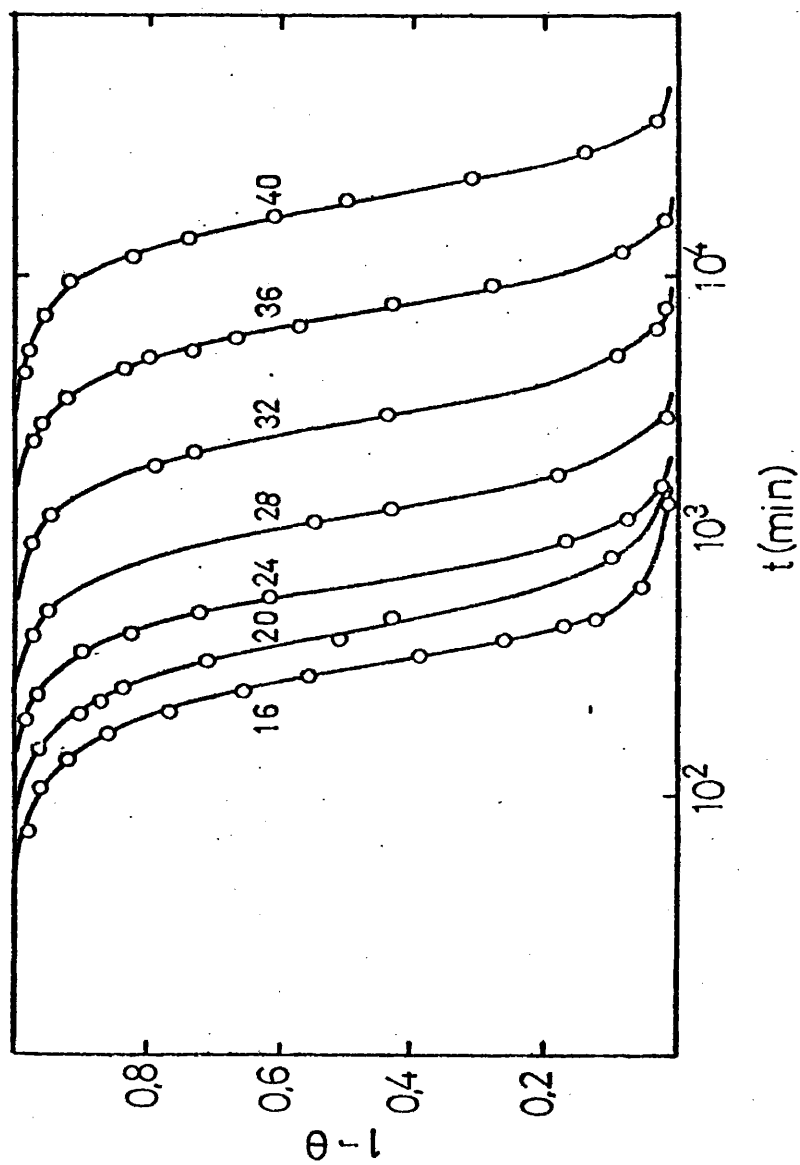


Fig. IV-4 : Curvas de transformación en la cristalización del PDMS ($\bar{M}_n = 130.000$)

TABLA IV-1

Fracciones de PTO utilizadas en la cristalización

<u>Fracción</u>	<u>\bar{M}_n</u>
A1	157.000
A2	44.000
A3	19.200
A4	7.800

TABLA IV-2

Fracciones de PDMO utilizadas en la cristalización

<u>Fracción</u>	<u>\bar{M}_n</u>
B1	130.000
B2	55.000
B3	37.000
B4	18.500

A partir de los valores de h_0 , h_∞ y la altura a cada tiempo se calculó el valor de la transformación (Figs. IV-3 y IV-4).

Por otra parte, en las figuras IV-5 y IV-6 puede verse un ejemplo para cada polímero de representación de la cristalinidad, calculada mediante la ecuación (IV-52), frente al tiempo.

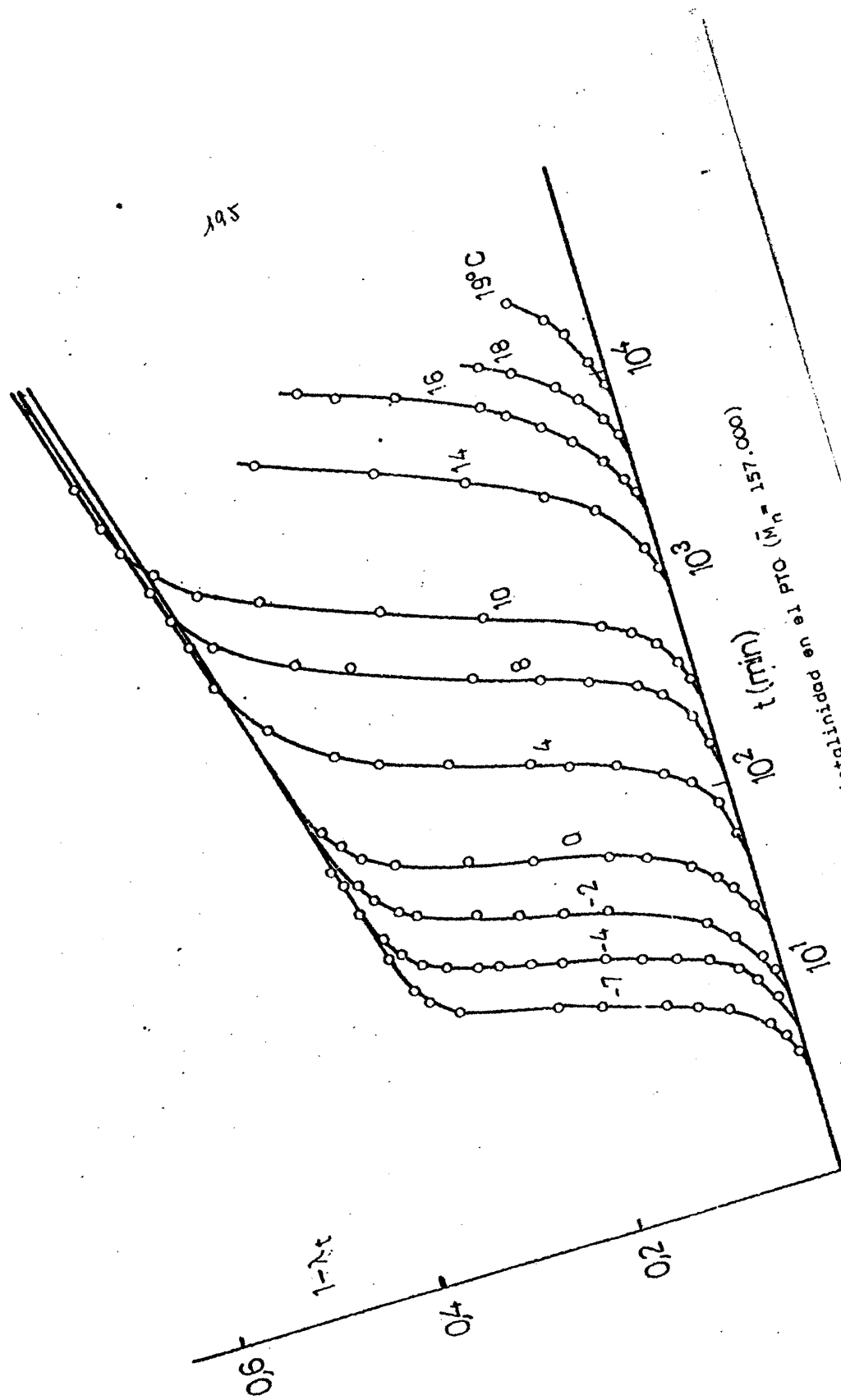


Fig. IV-5 : Curvas de cristalinidad en el PIB ($\bar{M}_n = 157.000$)

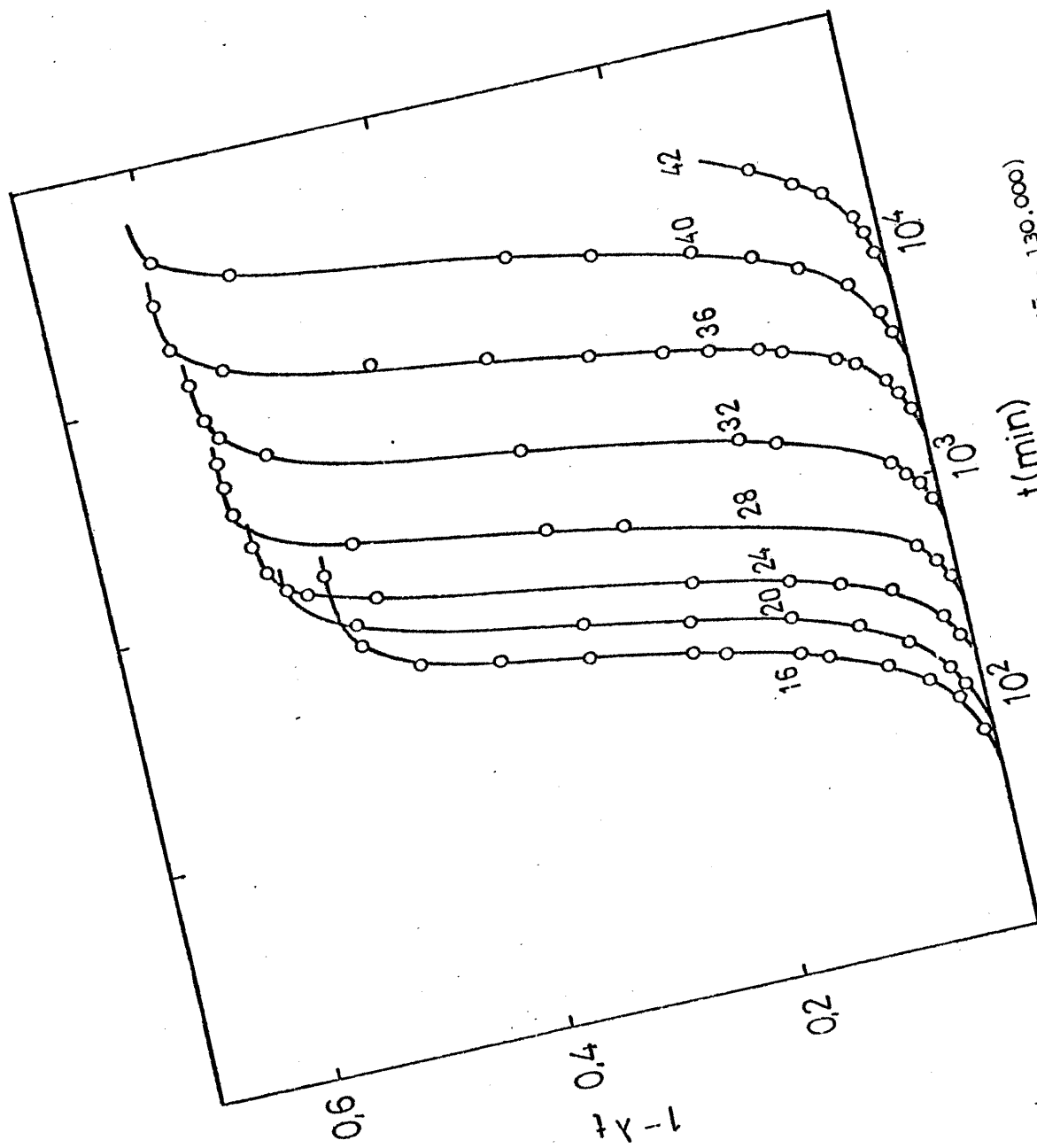


Fig.IV-6 : Curvas de cristalinidad en el POKO ($\bar{M}_n = 130.000$)

IV-5.- RESULTADOS Y DISCUSION

La cinética de cristalización de los dos polioxetanos objeto de este trabajo se estudió mediante el análisis dilatométrico de la cristalización isotérmica.

Las isotermas obtenidas presentan características similares a la de la gran mayoría de sistemas poliméricos, es decir - tienen forma sigmoidal, con periodos de inducción, que varían - con el grado de subenfriamiento, en los cuales no se aprecia -- cristalización, seguidos de una autoaceleración con una acusada disminución del volumen específico, para, finalmente, presentar una brusca disminución de la velocidad, continuándose después - la transformación en una etapa de cristalización secundaria. Es - tos fenómenos son comunes en la cristalización de sistemas frac - cionados y sin fraccionar, aunque la gran influencia del peso - molecular y su distribución sobre la velocidad y el tiempo de - cristalización, así como en el coeficiente de temperatura de la misma se pone de manifiesto en el análisis final.

Aunque los dos polímeros presentan modificaciones cristali - nas similares, sin embargo se han encontrado marcadas diferen - cias en su cristalización. Entre las más importantes se pueden citar dos: la primera es que mientras el PTO presenta una cris - talización secundaria importante, que se prolonga durante largo tiempo de tal forma que en ningún caso ha sido posible encontrar una terminación asintótica de la cristalización en un tiempo ra - zonable, en cambio, en el PDMO la cristalización termina casi bruscamente. La segunda diferencia consiste en que mientras en el PTO únicamente existe una modificación cristalina en todo el intervalo de temperaturas (entre la T_g y la T_m), en el PDMO se encontró que a alta temperatura, aproximadamente a temperaturas

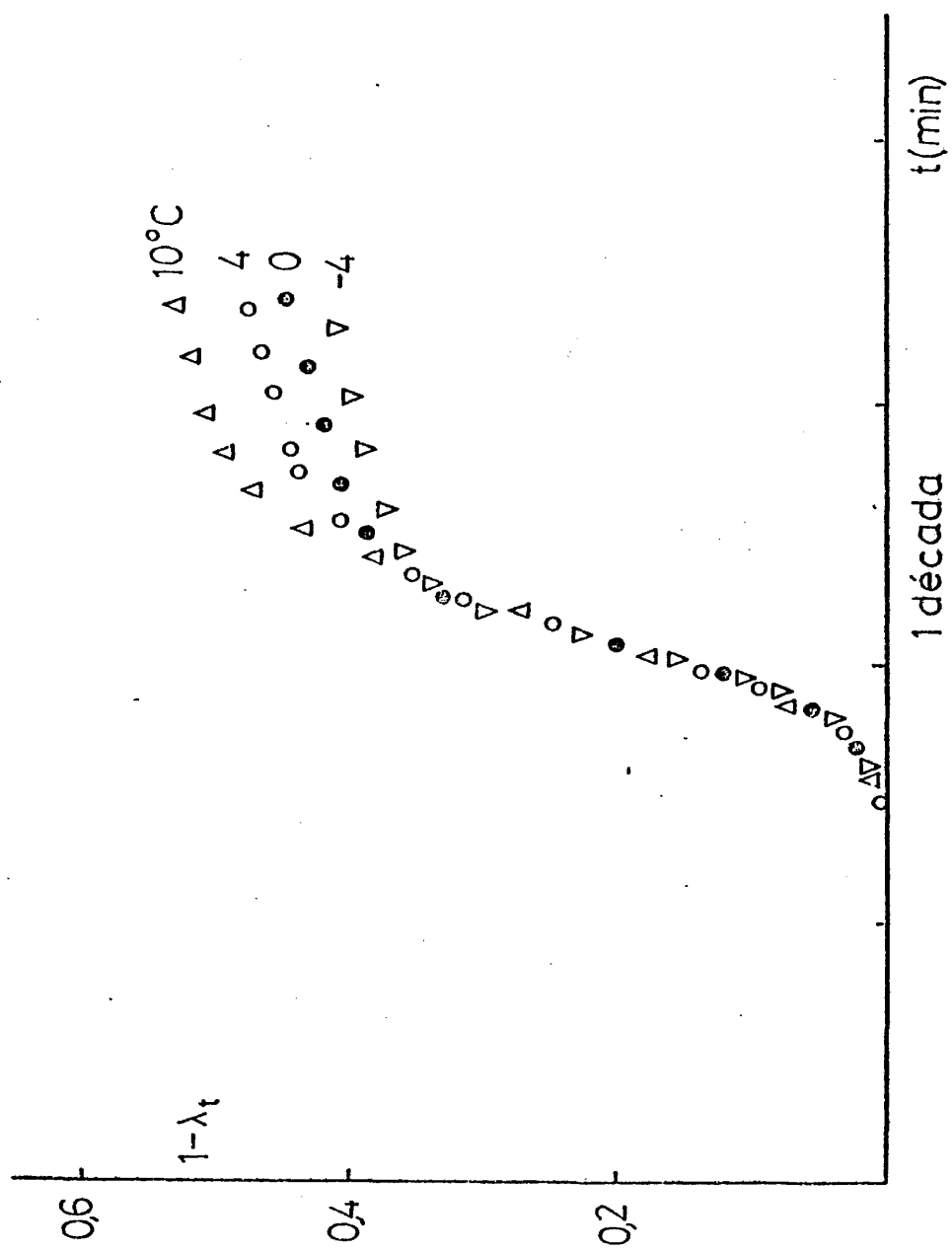


Fig.IV-7 : Superposición de isotermas en el PTO

superiores a 16°C, cristaliza únicamente la modificación II, -- mientras que a temperaturas más bajas coexisten la modificación II y la III, haciéndose preponderante esta última a medida que disminuye la temperatura.

Debido a estas diferencias, se estudiará la cinética de -- cristalización de ambos polímeros por separado, aunque el aná-- lisis del coeficiente de temperatura se hará conjuntamente, ya que el tratamiento es el mismo para ambos.

IV-5a.- Cinética de la cristalización del PTO

Los datos cinéticos que se han obtenido para este polímero corresponden a fracciones de polímero cuyos pesos moleculares -- promedios en número están comprendidos entre 157.000 y 7.800. -- El intervalo de temperaturas de cristalización que se utilizó estaba comprendido entre -12 y 25°C, dependiendo del peso mole-- cular .

A temperaturas inferiores, la cristalización tiene lugar -- demasiado rápidamente para ser medida experimentalmente, mien-- tras que a más alta temperatura los tiempos necesarios para -- apreciar la cristalización son excesivamente grandes.

Las isotermas de cristalización resultan reproducibles, pa -- ra una misma fracción, además, mediante el desplazamiento en el eje de tiempos. Sin embargo, el nivel final de cristalinidad ob -- tenido es menor a las menores temperaturas de cristalización -- (Figura IV-7).

Para determinar el exponente de la ecuación de Avrami, se representó la ecuación IV-14, es decir, en escala doble logarít -- mica el valor de $-\ln(1-\theta)$ frente al tiempo. En las figuras IV-8 y IV-9, puede verse dicha representación para las fracciones de

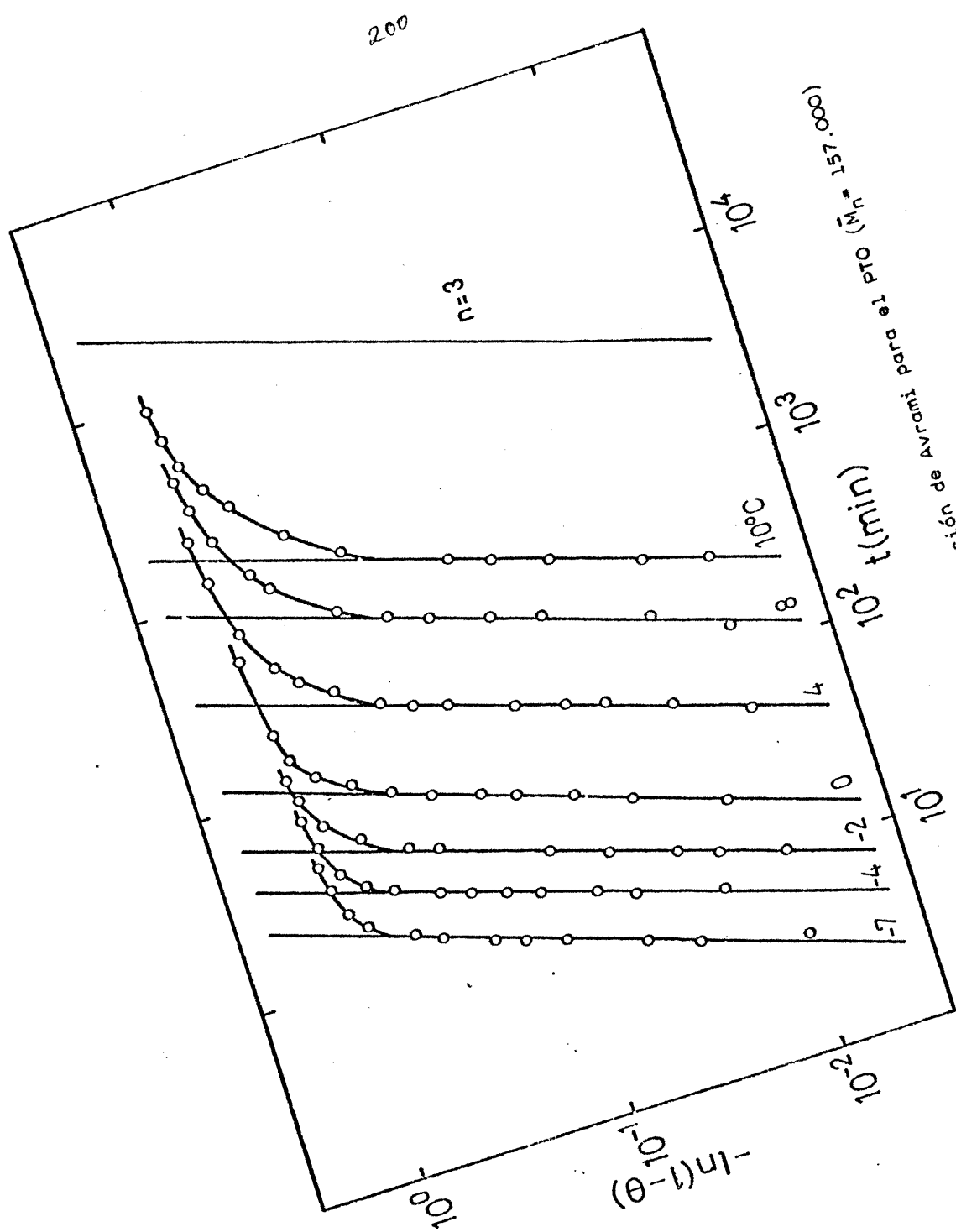


Fig. IV-8 : Análisis de la ecuación de Avrami para el PTO ($\bar{M}_n = 157.000$)

mayor y menor peso molecular.

Para todo el rango de pesos moleculares estudiados, se encontró que la pendiente de las rectas obtenidas a bajos niveles de transformación corresponde a un valor de $n = 3$, por lo que se puede deducir que la nucleación es homogénea y el crecimiento bidimensional.

En cuanto al análisis de G6ler-Sachs, se llevó a cabo mediante la ecuación (IV-10), es decir, se representó en escala - doble logarítmica el valor de la cristalinidad frente al tiempo. Como puede verse en las figuras IV-10 y IV-11, también en todos los casos el exponente n deducido de la pendiente es 3.

Es lógico que se hayan obtenido resultados análogos mediante ambas teorías, puesto que su desarrollo para muy bajas cristalinidades coincide, ya que de las ecuaciones (IV-43) y (IV-44) se deduce que:

$$\theta = \frac{1 - \lambda(t)}{1 - \lambda_{\infty}} \quad (\text{IV-53})$$

y, sustituyendo en esta expresión el valor de θ deducido de las ecuaciones (IV-12) y (IV-14), se obtiene:

$$1 - \lambda(t) = (1 - \lambda_{\infty}) \left[1 - \exp \left(- \frac{1}{1 - \lambda_{\infty}} K t^n \right) \right] \quad (\text{IV-54})$$

y, desarrollando la exponencial, para valores de cristalinidad muy bajos, resulta:

$$1 - \lambda(t) \approx K t^n \quad (\text{IV-55})$$

es decir, tanto la teoría de Avrami como la de G6ler-Sachs llegan

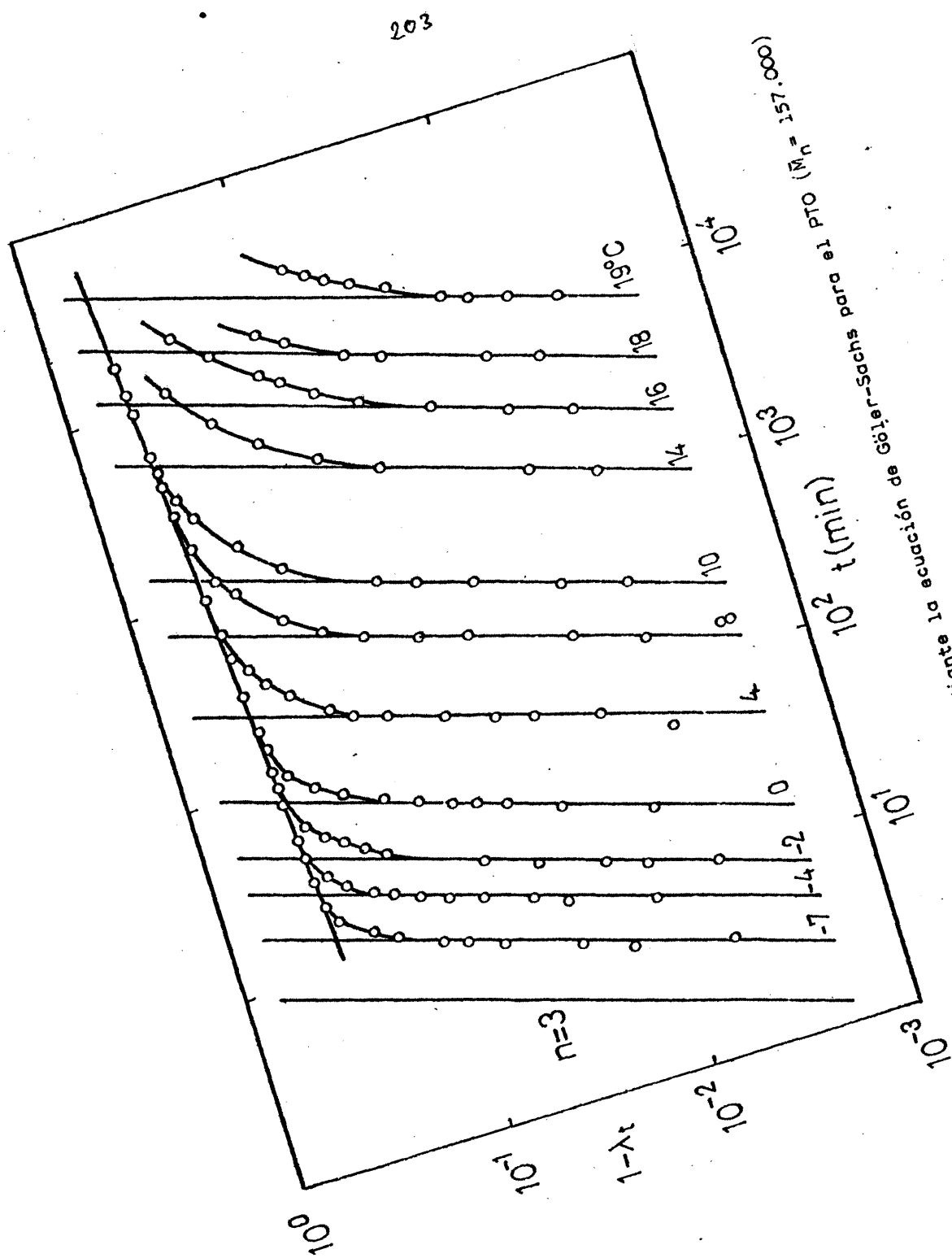


Fig. 10-10 : Analisis mediante la ecuación de Gölser-Sachs para el PTO ($\bar{M}_n = 157.000$)

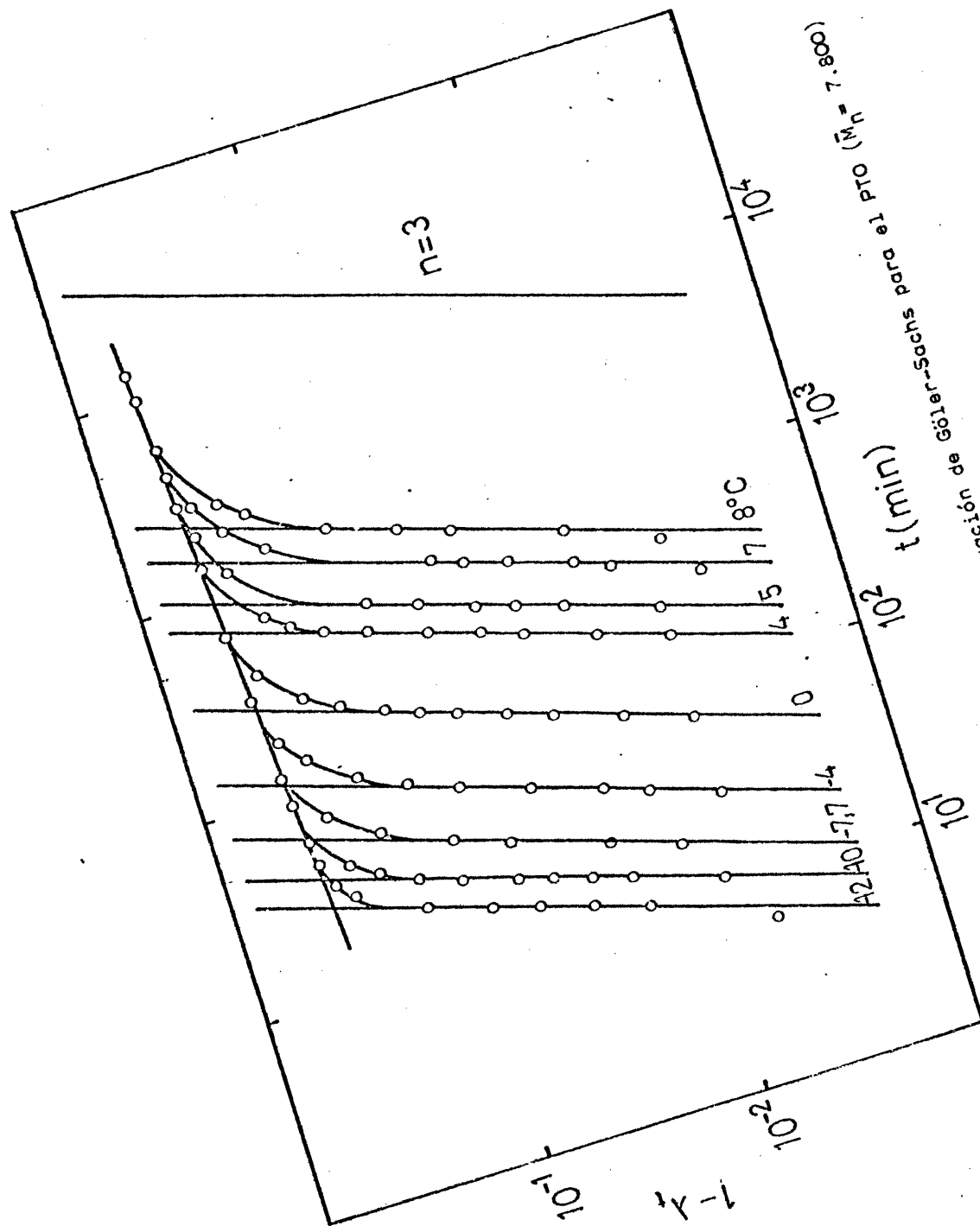


Fig. IV-11 : Análisis mediante la ecuación de G6ler-Sachs para el PTO ($\bar{M}_n = 7.800$)

al mismo resultado.

Sin embargo, el punto en que la teoría se aparta de la realidad difiere en ambos.

Así, para el PTO, las cristalinidades obtenidas son inferiores a las teóricas a partir del 5 o el 10% de cristalización, dependiendo de la fracción y de la T_c , mientras que la teoría de Avrami concuerda hasta el 15-40% de cristalinidad según el caso.

Como regla general se observa que las isothermas experimentales se apartan antes de la teoría cuanto mayor es el peso molecular y la T_c .

Otro hecho que se observa en las figuras IV-10 y IV-11 es que la cristalinidad, para tiempos muy grandes, no depende de la T_c , para una misma fracción, pues se observa que todas las isothermas tienden a una única recta.

Sin embargo, si se consideran tiempos finitos, se observan diferencias en el grado de cristalinidad alcanzado.

Para tratar a todas las isothermas por igual, el sistema que se utiliza normalmente es tomar el mismo intervalo de tiempo en todas ellas a partir del punto de corte de las tangentes trazadas en la zona de autoaceleración y en la zona de equilibrio. En el caso del PTO, y teniendo en cuenta la elevada cristalización secundaria observada, el intervalo de extrapolación se tomó bastante grande, cuatro décadas en el tiempo. En este caso, se observa variación en la cristalinidad, no sólo con el peso molecular, como puede verse en la figura IV-12 sino también con la T_c (fig. IV-13).

La variación de la cristalinidad en el intervalo de temperaturas y pesos moleculares estudiados oscila aproximadamente entre el 55 y el 78%, es decir, el PTO es un polímero bastante cris

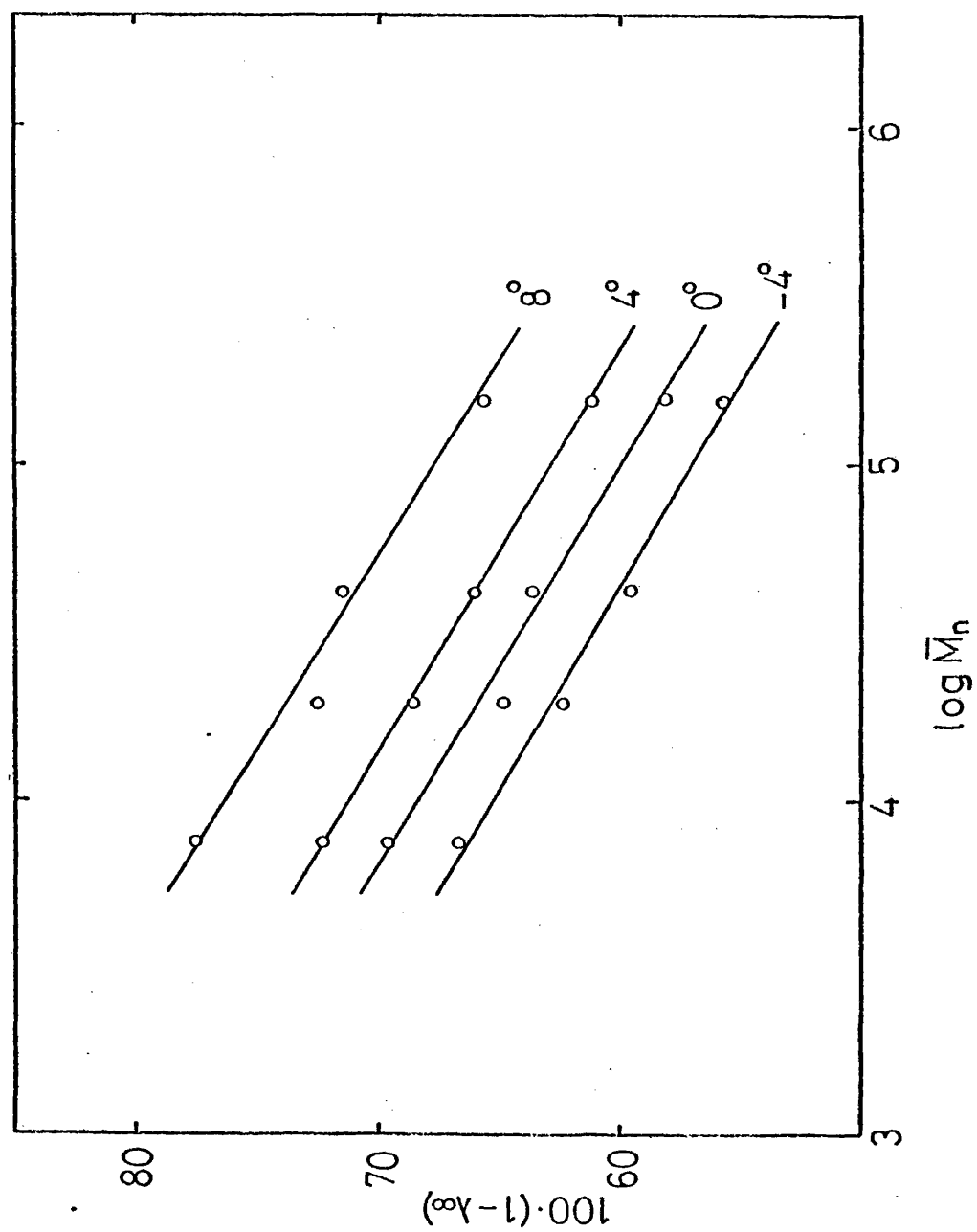


Fig.IV-12 : Porcentaje de cristalinidad alcanzado en función del peso molecular en el PTO

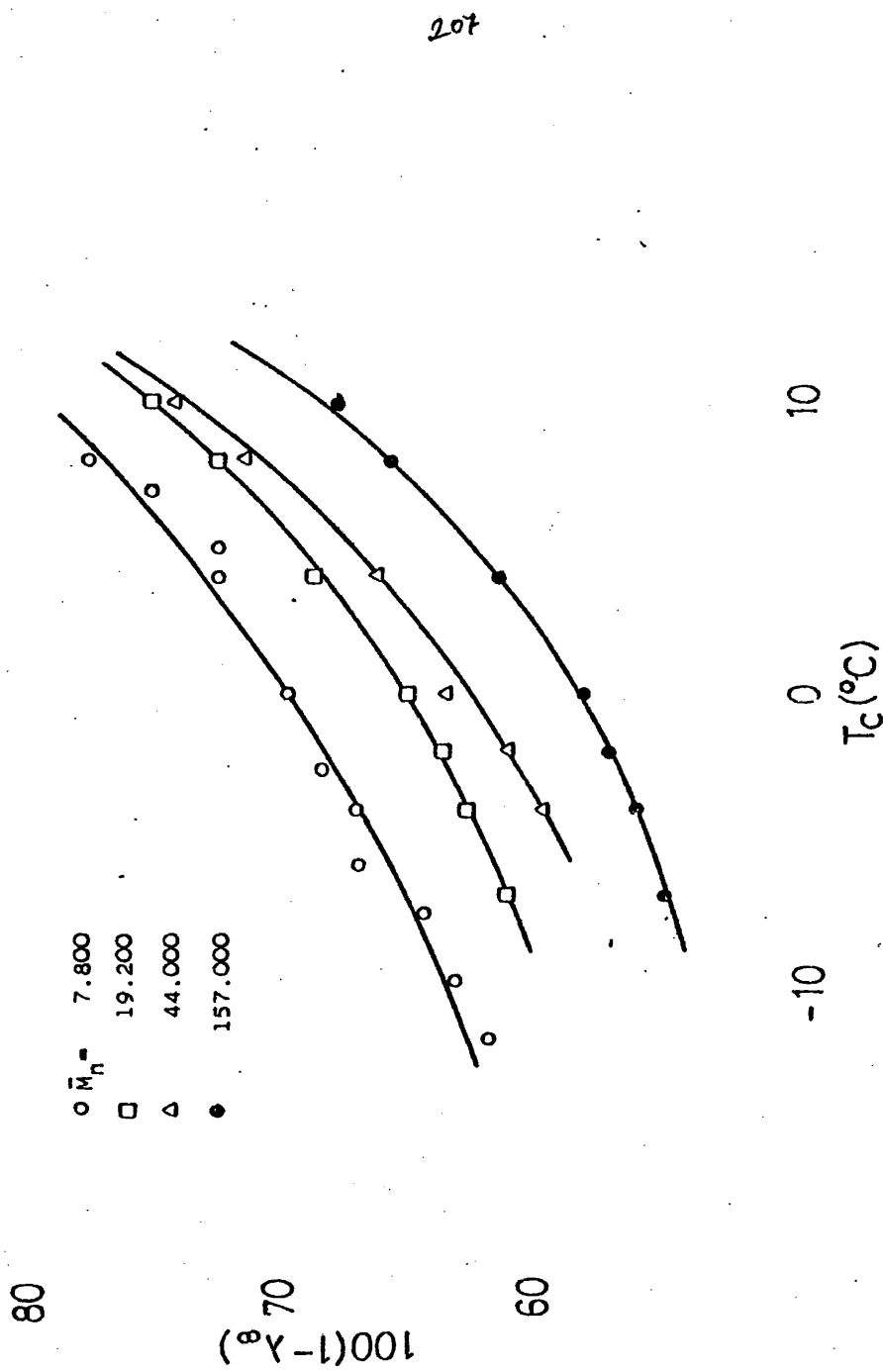


Fig.IV-13 : Pourcentage de cristallinité atteint en fonction de la température de cristallisation en el PTO

talino, máxime si se tiene en cuenta que es de esperar una cristalinidad todavía superior para pesos moleculares inferiores y T_c superiores.

Se observa también que, para una misma fracción la cristalinidad varía en un 10% en el intervalo de temperaturas estudiado, mientras que, para una misma T_c , la variación entre los distintos pesos moleculares también es aproximadamente de un 10%, como puede apreciarse en las figuras IV-12 y IV-13.

Por otra parte, la gran dependencia de la velocidad de cristalización con la temperatura y el peso molecular se pone claramente de manifiesto al representar el tiempo necesario para alcanzar un cierto grado de transformación en función del peso molecular, como se aprecia en la figura IV-14, en donde se ha representado el tiempo necesario para alcanzar el 10 y el 50% de transformación. Se observa una gran disminución de la velocidad de cristalización para pesos moleculares bajos, así como a temperaturas altas para los pesos moleculares superiores. La justificación hay que buscarla en los términos de energía libre y de transporte (18,21), ya que para pesos moleculares altos, si bien la energía libre de nucleación apenas varía, sí que lo hace el término de transporte, como consecuencia de la viscosidad del medio. Para pesos moleculares bajos, quien domina, en cambio, es el gran incremento de la energía libre de nucleación. El máximo de velocidad corresponde, pues a pesos moleculares intermedios: en este caso corresponde a un peso molecular promedio en número aproximado de 45.000.

Este mismo comportamiento ha sido descrito para otros sistemas (4,5,28-31).

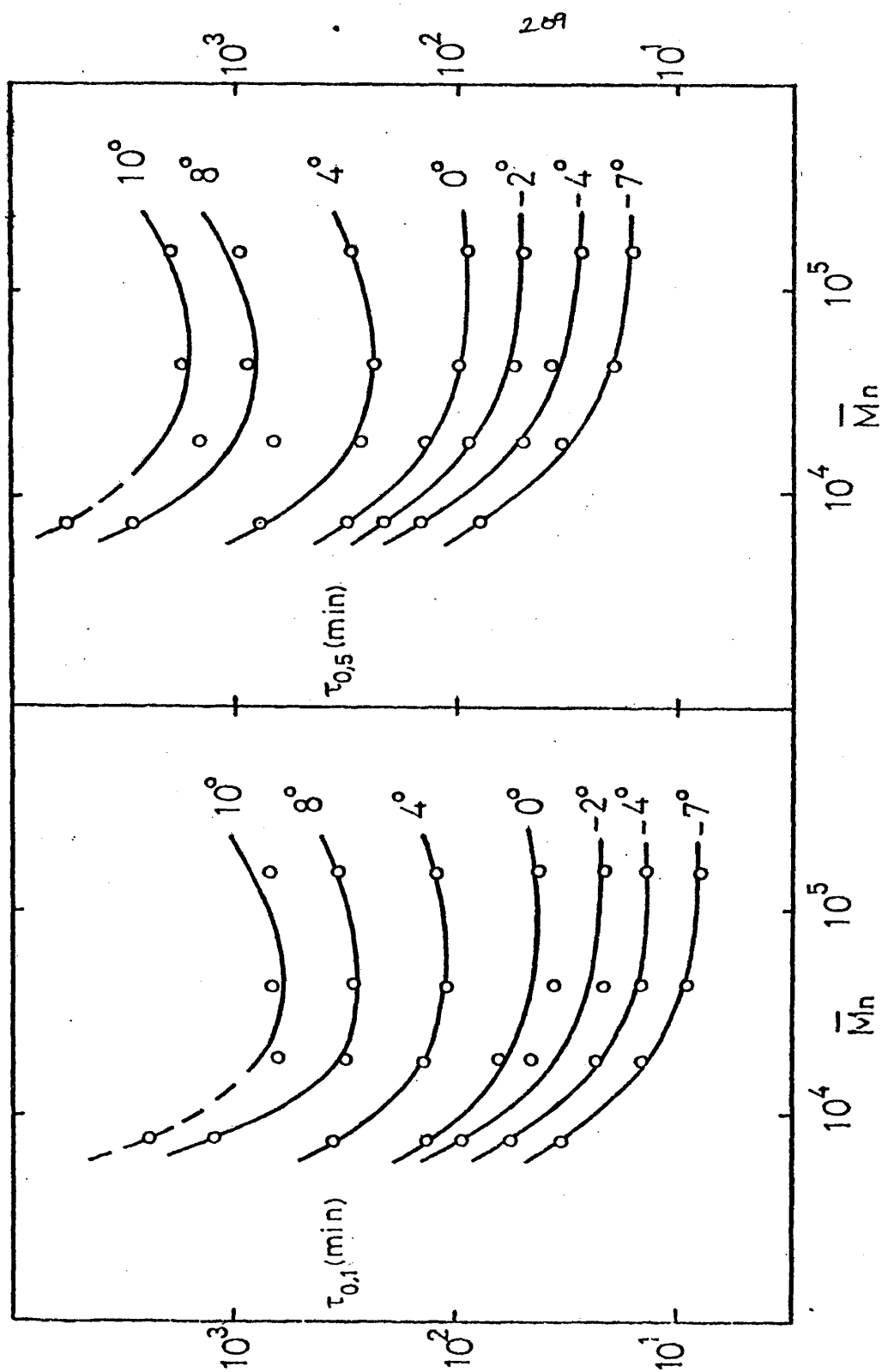


Fig.IV-14 : Influencia del peso molecular en la velocidad de cristalización en el PTO

IV-5b.- Cinética de la cristalización del PDMO

El intervalo de pesos moleculares estudiado para este polímero varía entre 130.000 y 18.500, mientras que las temperaturas de cristalización lo hacen entre 16 y 42°C. A temperaturas superiores, la velocidad es demasiado lenta, mientras que por debajo de 16°C, empieza a formarse la modificación III, coexistiendo -- con la II, que es la obtenida a altas temperaturas. La evidencia experimental de este hecho ha sido discutida en el capítulo III, analizando los diagramas de difracción de Rayos X y los termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial.

Las isotermas de cristalización a partir del fundido a temperatura superior a la T_m^0 resultaron ser reproducibles, y además para una misma fracción pueden superponerse mediante variación -- del eje de tiempos (Fig. IV-15).

Por otra parte en las figuras IV-16 y IV-17 se ha representado la ecuación de Avrami para las fracciones de más alto y más bajo peso molecular, mientras que en las figuras IV-18 y IV-19 -- se ha hecho lo mismo con la ecuación de G3ler-Sachs. En todos -- los casos, y para ambas teorías, el valor del exponente fue $n=3$, es decir, se deduce una nucleación homogénea y un crecimiento bi dimensional, igual que en el caso del PTO.

La equivalencia entre las cristalinidades teóricas y espe-- rimentales, para la ecuación de G3ler-Sachs, se mantienen en el mejor de los casos, hasta el 16% aproximadamente, mientras que la teoría de Avrami se cumple hasta el 20-50% de cristalinidad. La concordancia en ambas teorías es tanto menor cuanto mayor es el peso molecular y la T_c .

Por otra parte la cristalinidad a tiempos muy grandes no va-

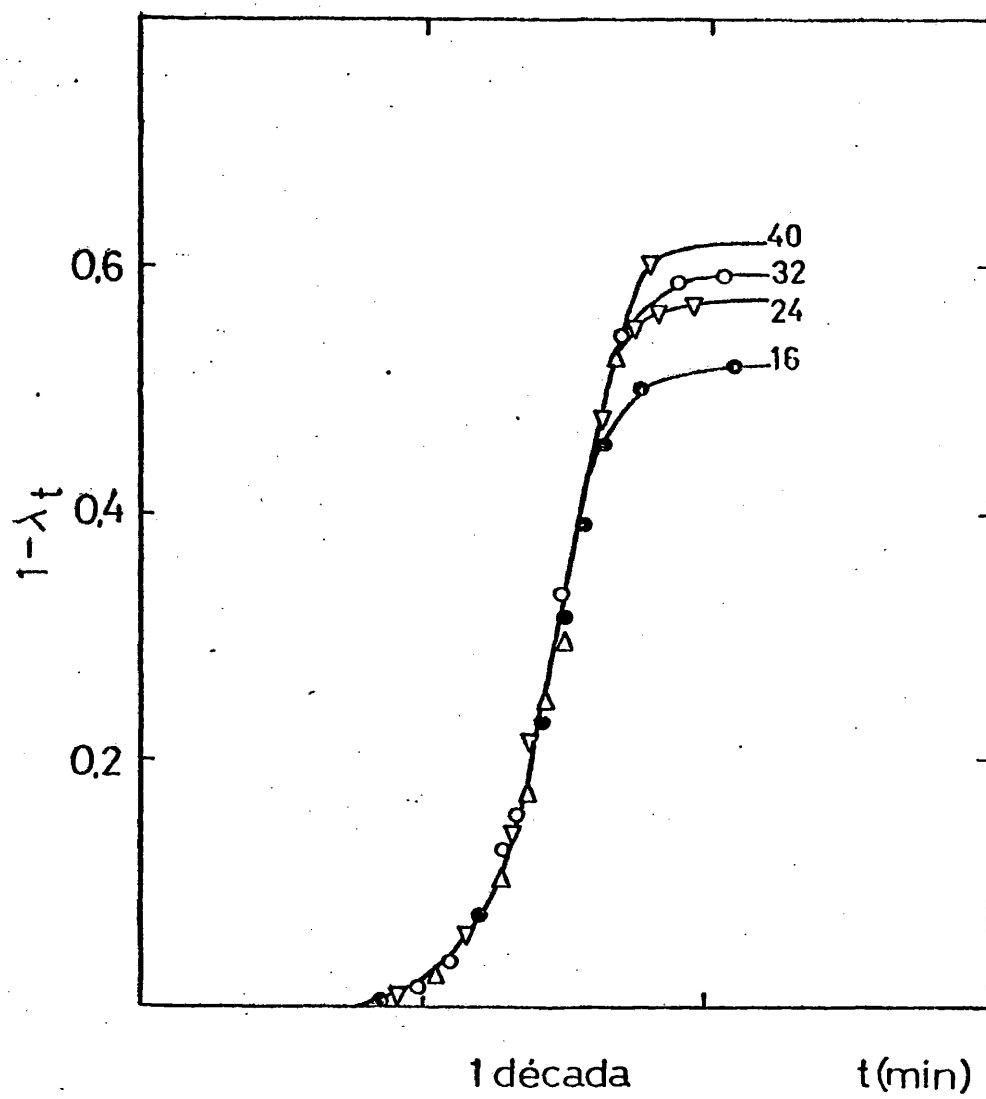


Fig.IV-15 : Superposición de isothermas en el PDMO

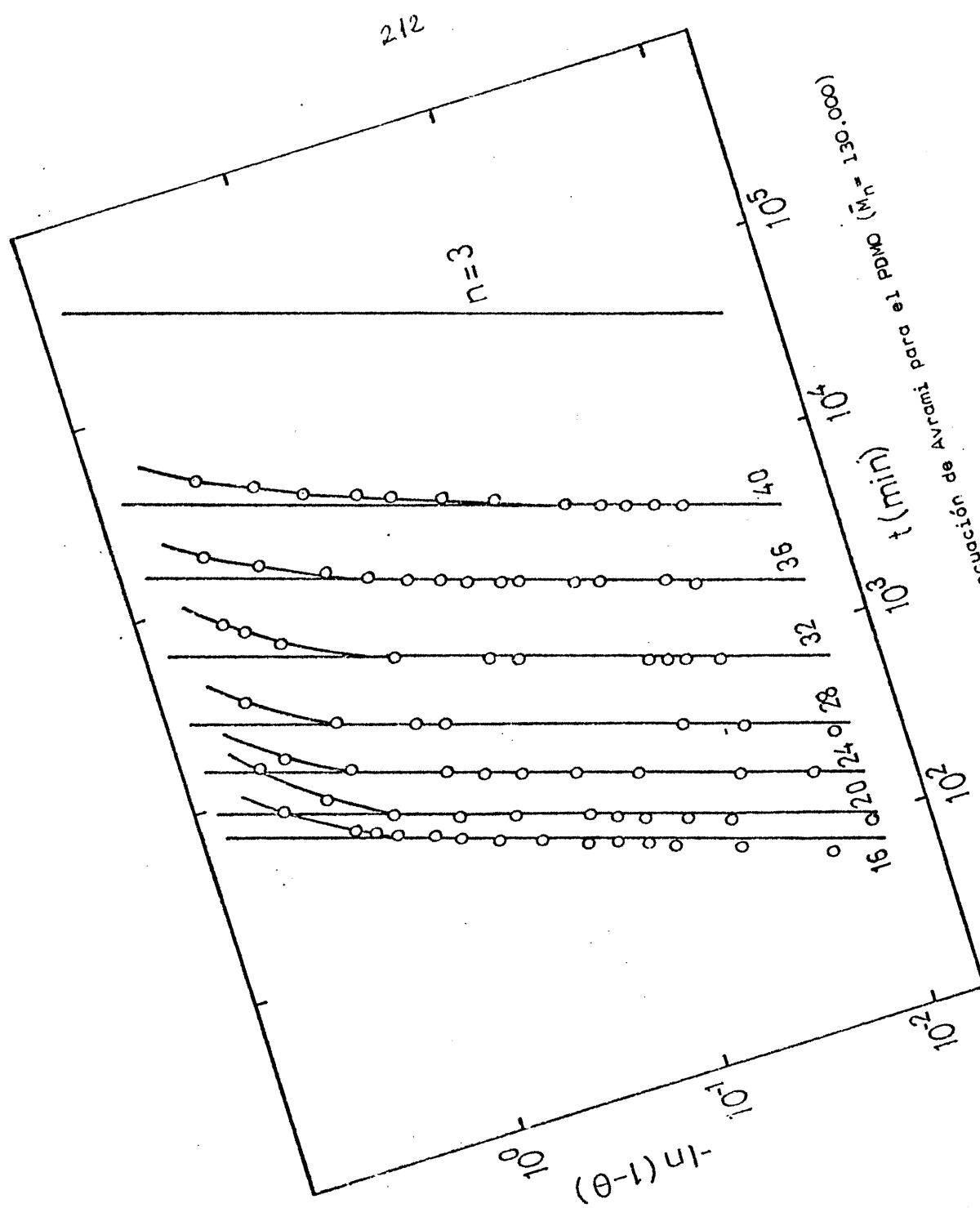


Fig. IV-16 : Análisis de la ecuación de Avrami para el PDMS ($\bar{M}_n = 130.000$)

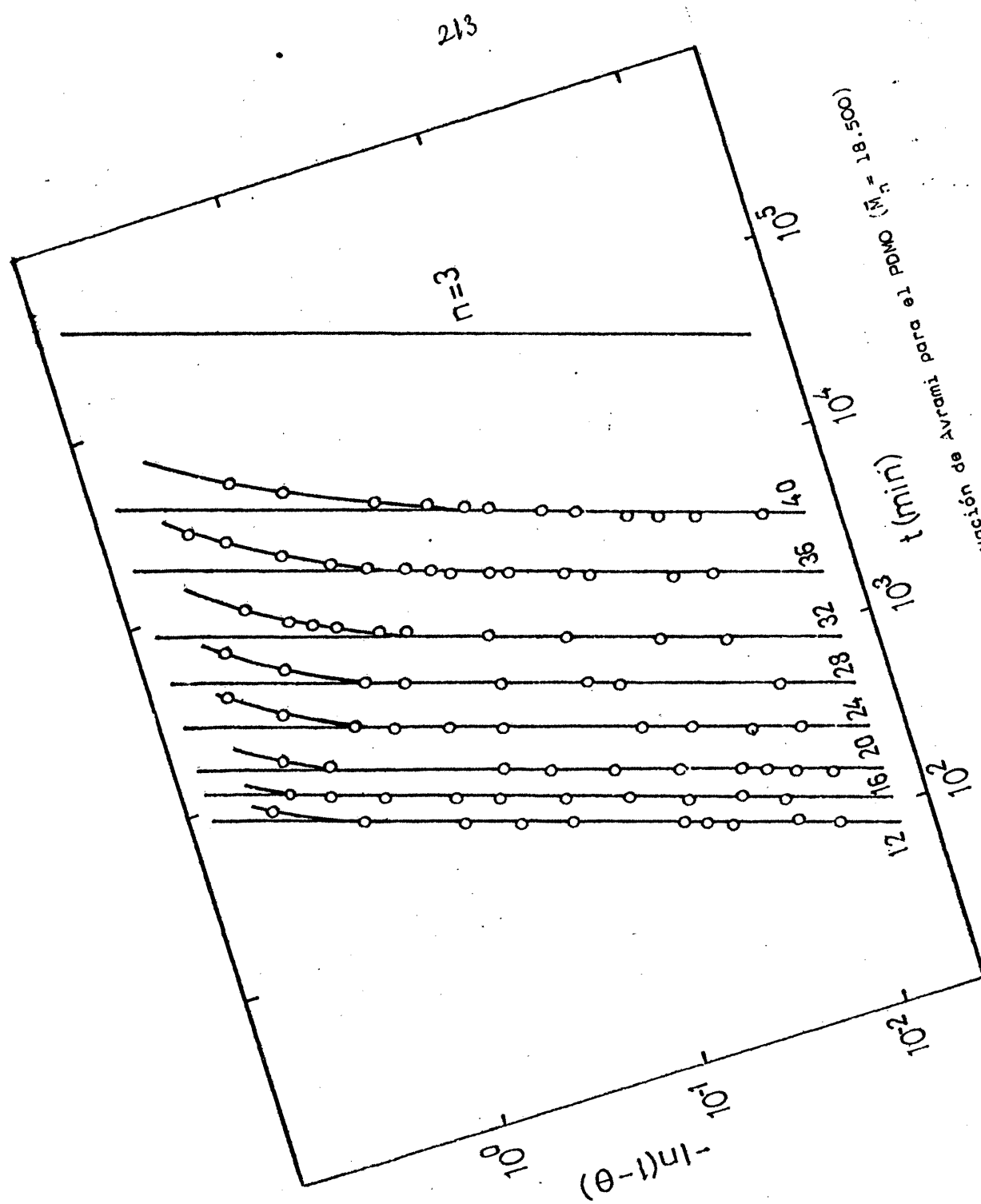


Fig. IV-17 : Análisis mediantemente la reacción de Avrami para el POMO ($\bar{M}_n = 18.500$)

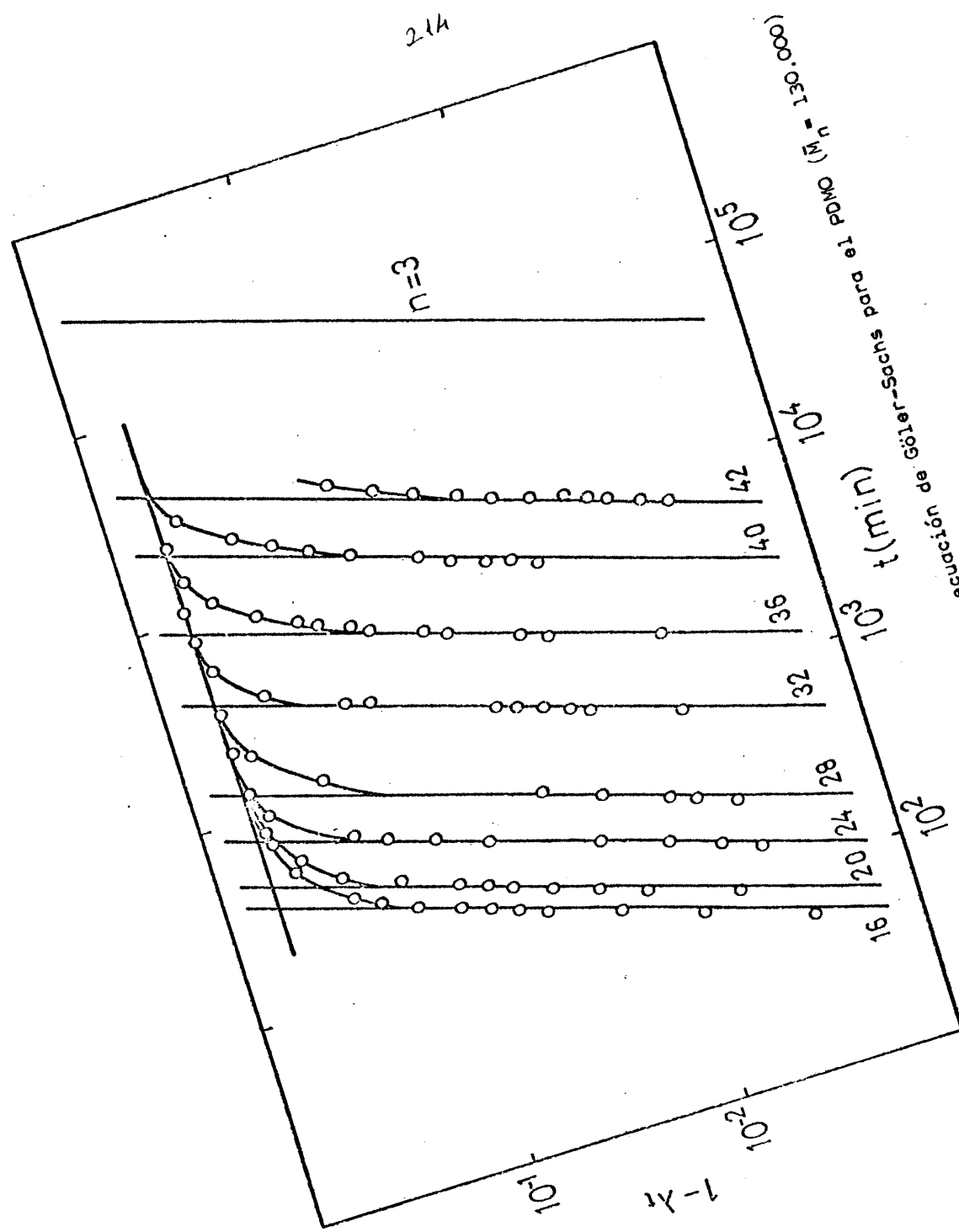


Fig. IV-18 : Análisis medido de la ecuación de Góler-Sachs para el PDMO

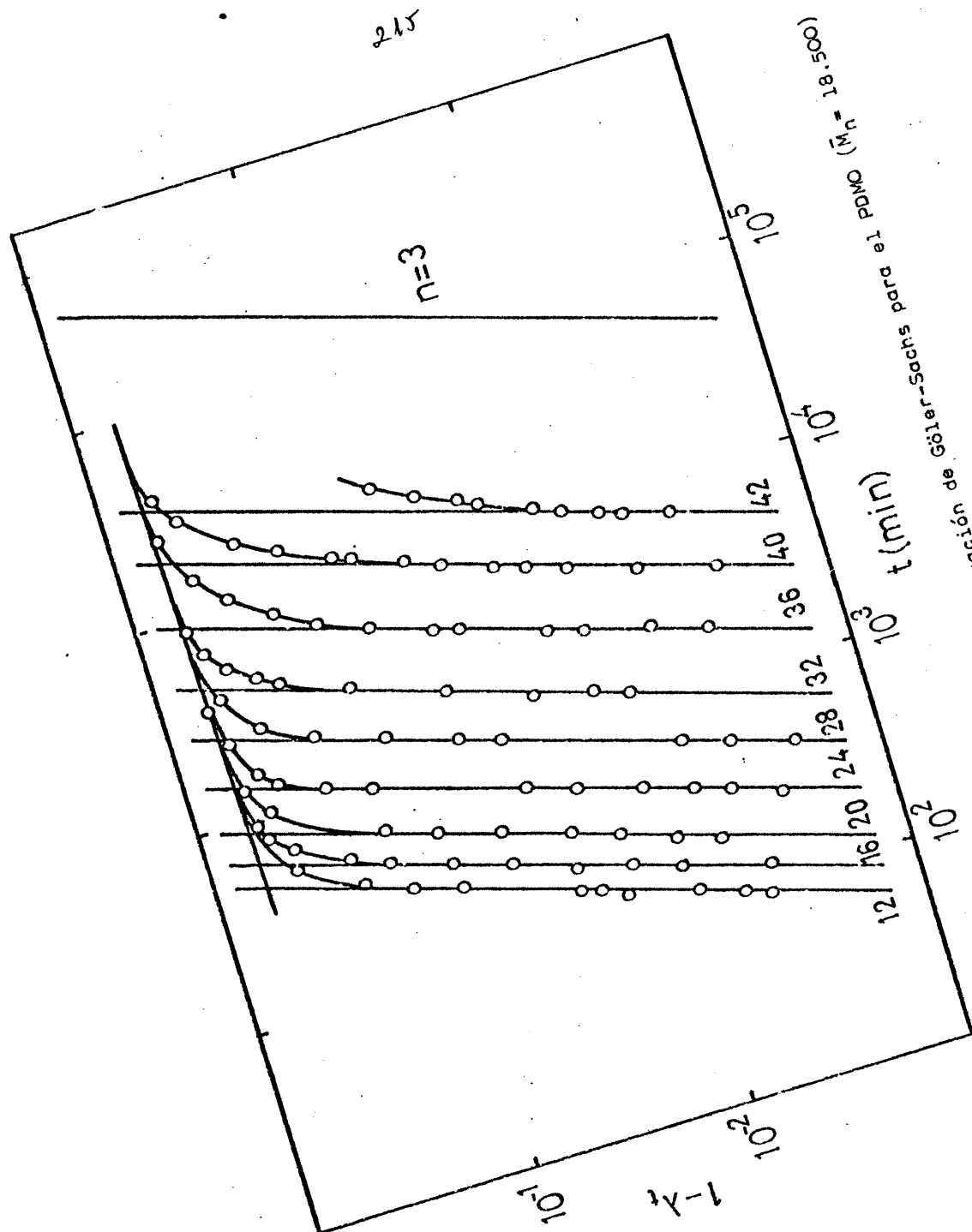


Fig. IV-19 : Análisis mediante la ecuación de Geller-Sachs para el PDMO ($M_n = 18.500$)

ría con la T_c para una misma fracción, pues todas las isothermas tienden a una única recta.

Si consideramos tiempos finitos, (una década a partir del - tiempo de corte entre las tangentes a la zona de autoaceleración y equilibrio, ya que la cristalización secundaria es pequeña), - la variación con la T_c y el \bar{M}_n puede verse en las gráficas ---- (IV-20) y (IV-21). En esta última figura se observa además que - el hábito de las curvas se altera grandemente a temperaturas inferiores a 16-20°C, según la fracción. La aplicación es que a esas temperaturas empieza a formarse ya la modificación III, cuya densidad del cristal (25) es mucho menor que la de la modificación II. El decaimiento de la cristalización para T_c inferiores a 16-20°C es, pues, consecuencia de la existencia de ambas formas cristalinas. Como consecuencia de ello, para calcular la --- cristalinidad, según la ecuación IV-52, se debe tener en cuenta la diferencia en los volúmenes específicos de ambas modificaciones, así como su participación relativa en la cristalinidad total.

Como consecuencia de que la modificación III se forma entre 16 y 20°C mucho más lentamente que la II, las magnitudes que se obtienen a tiempos cortos de transformación no se ven afectadas, mientras que sí lo es la cristalinidad final.

Las cristalinidades alcanzadas oscilan entre el 57 y el 63% en el rango de pesos moleculares y temperaturas estudiados, variando, aproximadamente, para una misma fracción, en un 6% con los diversos T_c , mientras que para una misma temperatura de --- cristalización, la variación de unos pesos moleculares a otros - es únicamente del 1%.

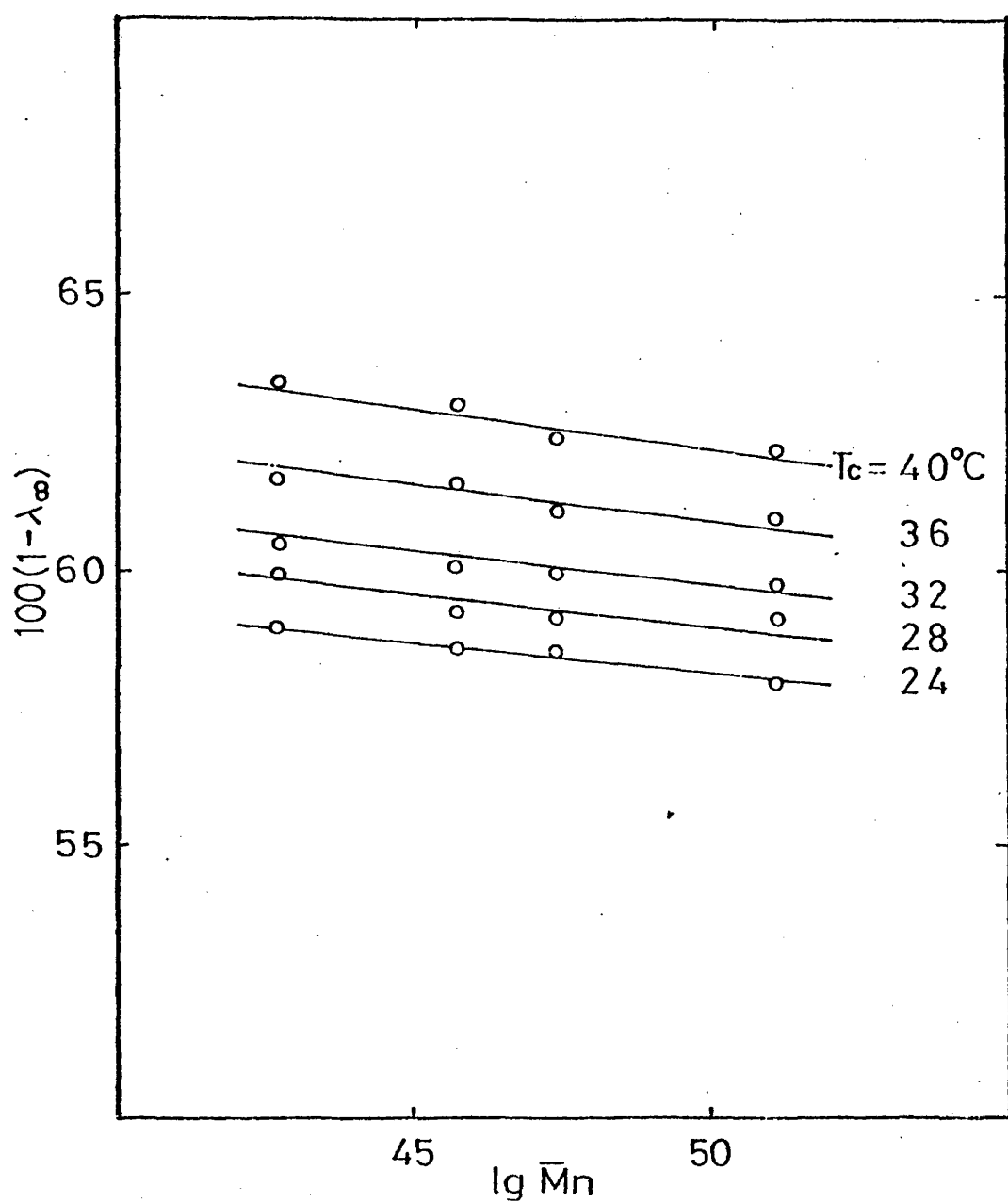


Fig.IV-20 : Porcentaje de cristalinidad alcanzado en función del peso molecular para el PDMO

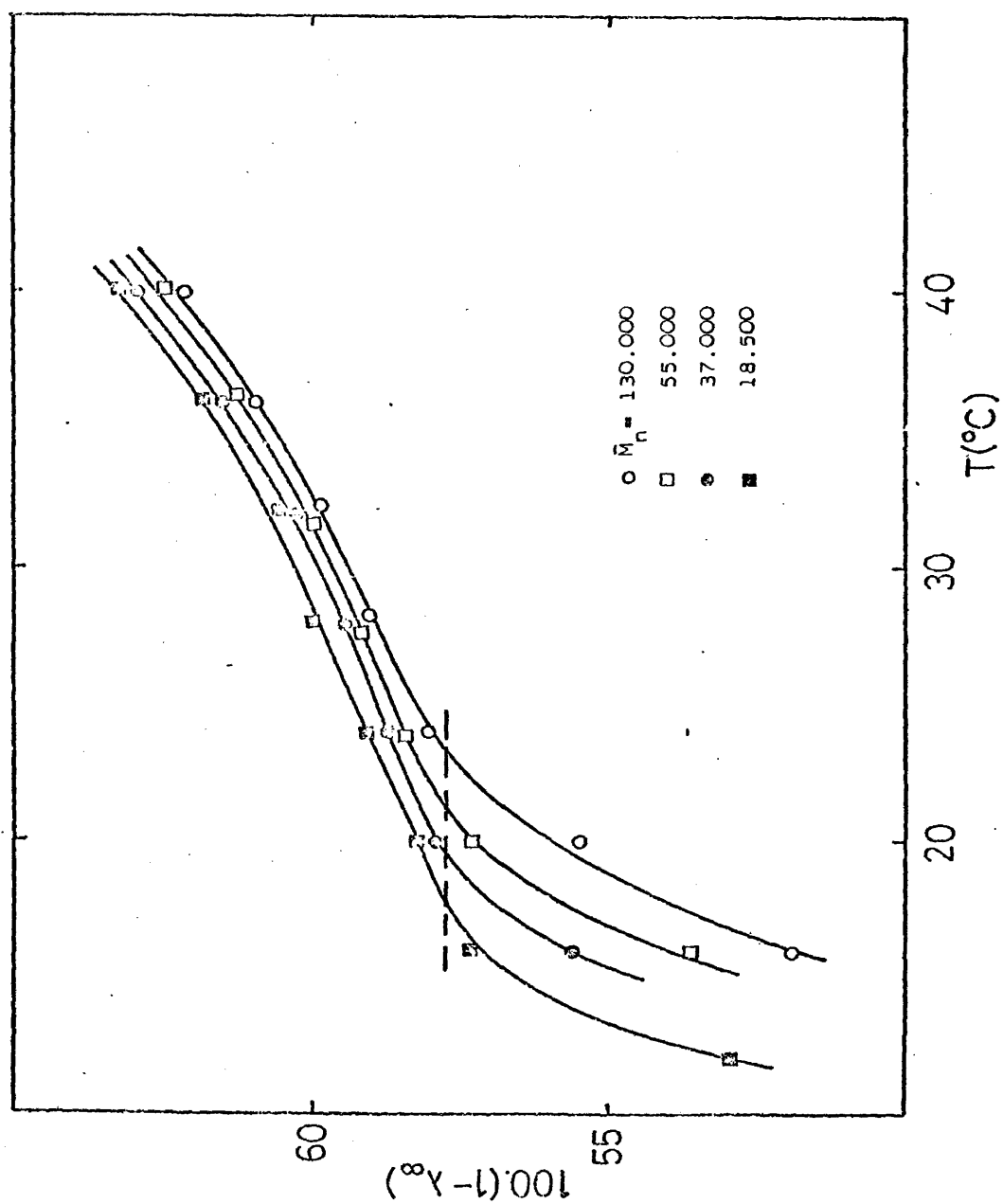


Fig.IV-21 : Porcentaje de cristalinidad en función de la temperatura de

En cuanto a la velocidad de cristalización, depende en gran medida del peso molecular y la T_c , como se aprecia en la figura IV-22. El máximo de velocidad se da, aproximadamente, para un peso molecular de 45.000, disminuyendo grandemente para pesos moleculares bajos, y también para pesos moleculares altos y T_c alta.

IV-5c.- Comparación de las cinéticas de cristalización del PTO y PDMO.-

Las dos diferencias más importantes se han analizado anteriormente y corresponden al hecho de que el PTO manifiesta una importante cristalización secundaria y una única modificación -- cristalina en todo el intervalo de temperaturas, mientras el --- PDMO apenas exhibe cristalización secundaria pero por otro lado es capaz de cristalizar en dos modificaciones distintas, dependiendo de la temperatura.

Existen también otras diferencias acusadas. Así, por ejemplo, se ha encontrado que, para el PTO, las velocidades de cristalización previstas por las teorías de Avrami y G6ler-Sachs difieren de las experimentales antes que en el PDMO. En el mejor -- de los casos, para el PTO, se ha encontrado concordancia hasta -- el 60% de la transformación. Sin embargo para el PDMO, estos valores máximos llegaron a alcanzar el 80% de la transformación --- (Figs. IV-8, IV-9, IV-16 y IV-17).

Igualmente es diferente en ambos casos, es decir, en ambos polímeros, la cristalinidad total alcanzada, pues mientras en el PTO se ha llegado a alcanzar un 78% de cristalinidad, en el PDMO sólo se ha llegado hasta el 63%.

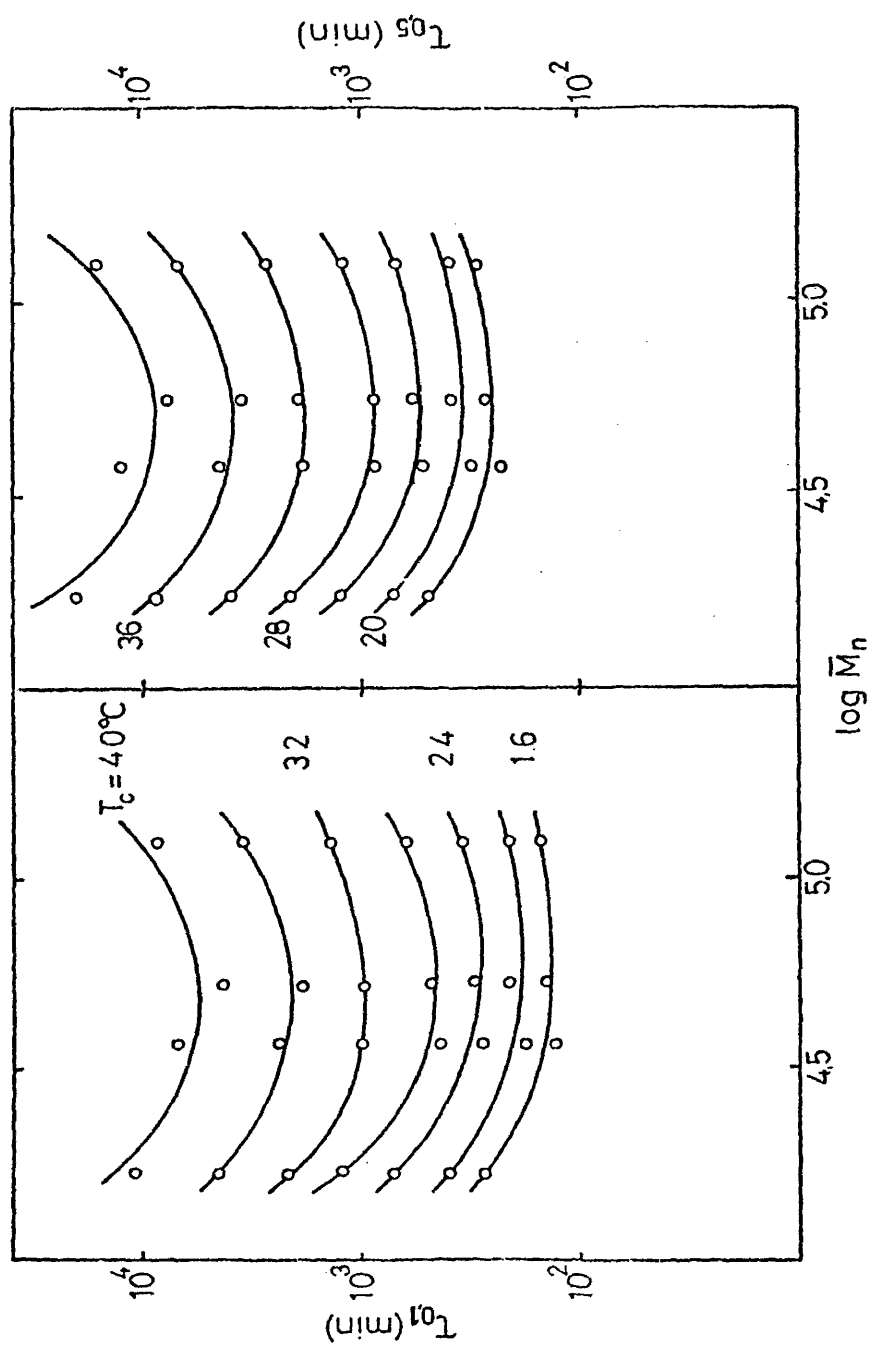


Fig. IV-22 : Influence du poids moléculaire sur la vitesse de cristallisation du PDMO

La variación de la cristalinidad con el peso molecular es - mucho mayor en el PTO que en el PDMO (figuras IV-12 y IV-20).

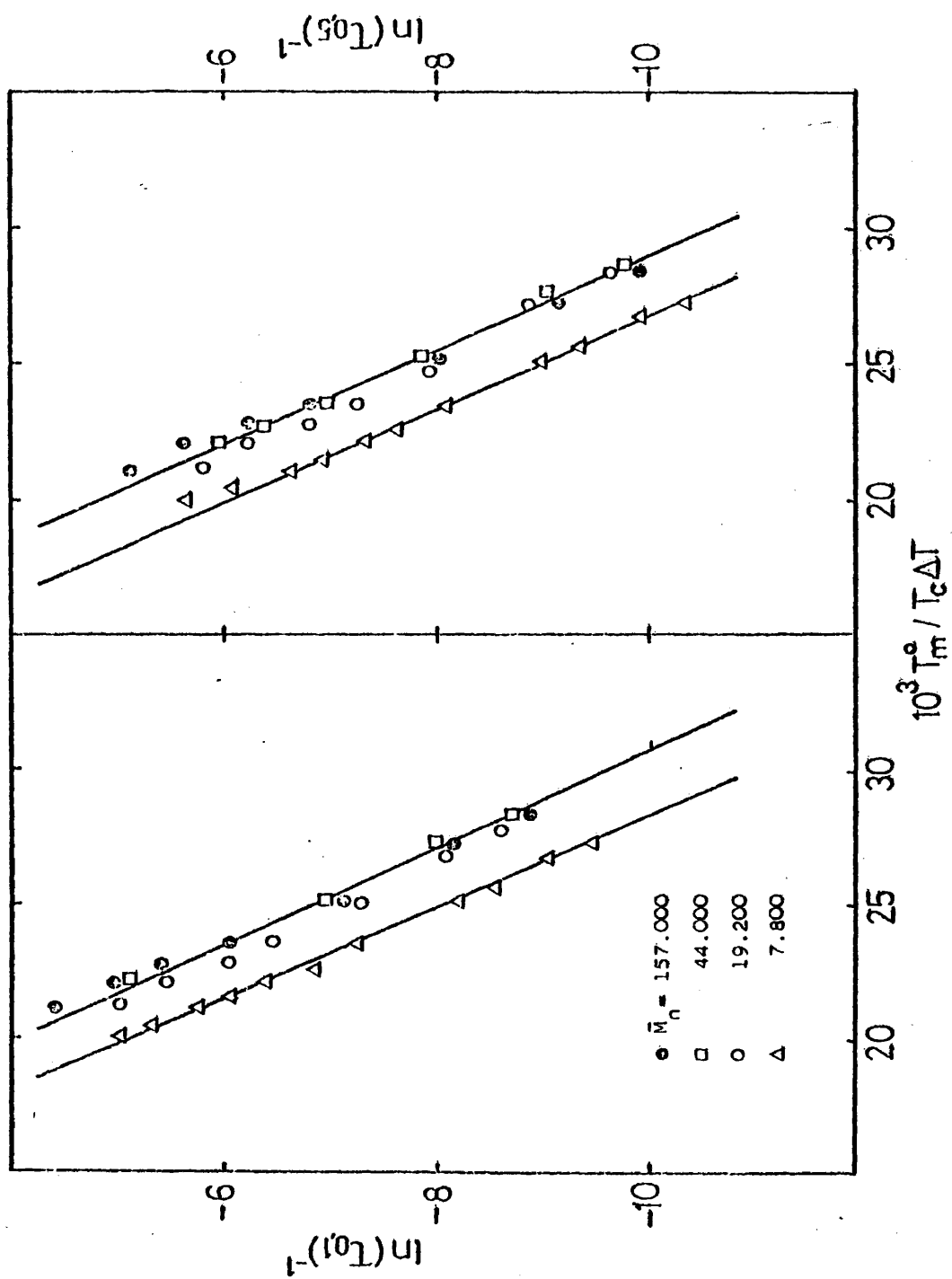
En cambio, la variación con la temperatura de cristaliza---ción en ambos casos es análoga: un 10% aproximadamente (figuras IV-13 y IV-21).

Por lo demás, el comportamiento es bastante análogo en ambos polímeros: los dos dan un valor del exponente igual a 3 en todos los casos, y las curvas de velocidad en función de M_n y T_c son - semejantes, al analizar la variación del tiempo necesario para - alcanzar el 10 o el 50% de la transformación. En ambos hay un -- descenso de la velocidad para pesos moleculares bajos y para pe--sos moleculares altos con T_c alta. Ambos polímeros además, pre--sentan un máximo de velocidad encontrado alrededor de $M_n = 45.000$ que se desplaza muy poco con la T_c , y que sólo se manifiesta a - temperaturas de cristalización altas (figuras IV-14 y IV-20).

IV-5d.- Coefficiente de temperatura de la cristalización

Teniendo en cuenta el valor de $n = 3$ deducido de las ecua--ciones de Avrami y Güler-Sachs, parece deducirse que, en ambos - polímeros, tiene lugar una nucleación homogénea con crecimiento bidimensional, a pesar de que los mecanismos de nucleación o del crecimiento no son deducible a partir de datos cinéticos.

En tal caso, conjugando las ecuaciones (IV-36) y (IV-41) se obtiene la ecuación correspondiente al análisis del coeficiente de temperatura:



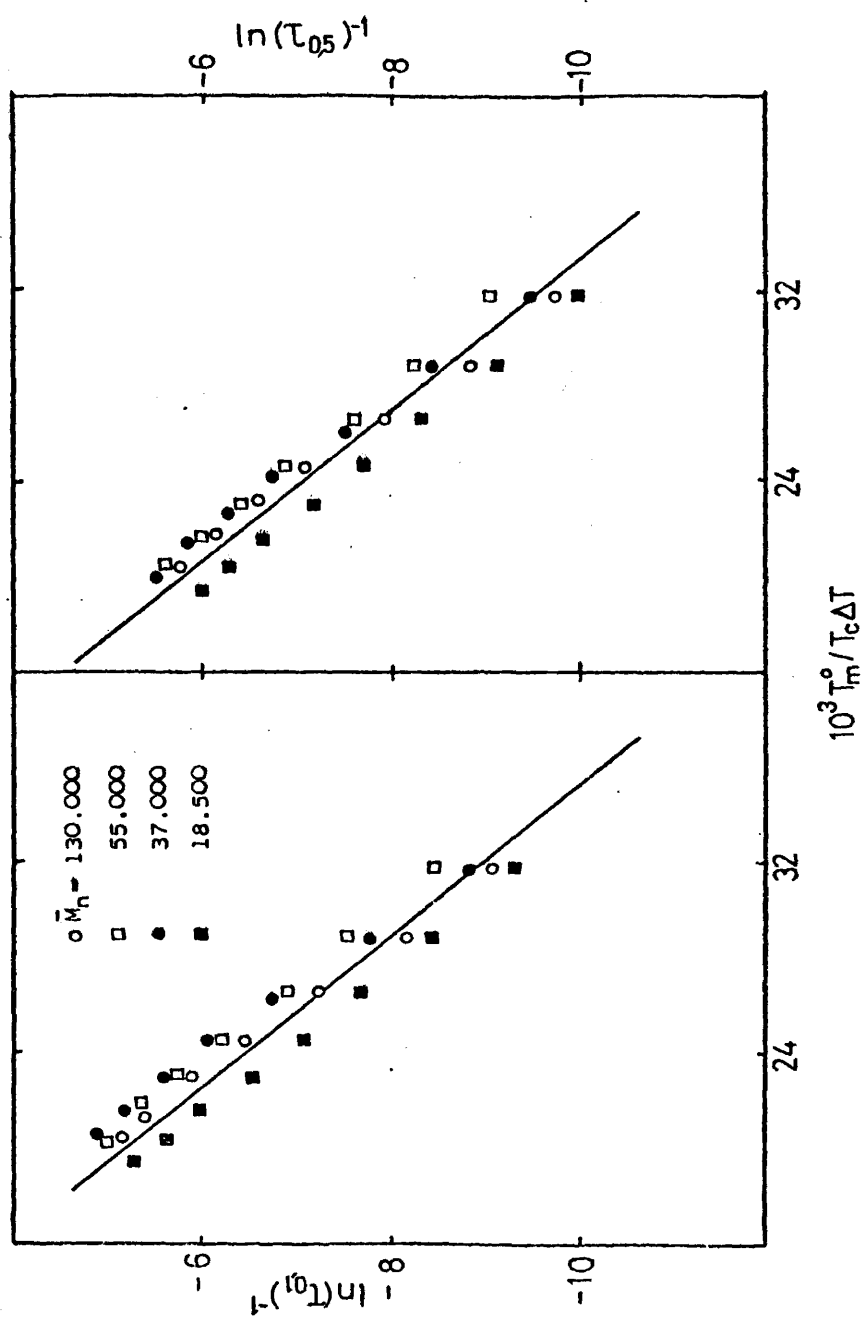


Fig.IV-24 : Parámetros cinéticos del PDMO en función de $T_m^0 / T_c \Delta T$

$$\ln (\tau_i)^{-1} = \ln (\tau_i)^{-1}_o - \frac{E_D}{RT_c} - \frac{4 \sigma_e \sigma_u}{R \Delta H_u} \frac{T_m^o}{T_c \Delta T} \quad (\text{IV-56})$$

Si se considera el término de transporte como constante en todo el intervalo de temperaturas de cristalización, la representación del primer término de la ecuación (IV-56) frente al valor $T_m^o / T_c \Delta T$ debe ser lineal, y de la pendiente puede deducirse el producto de las energías libres interfaciales.

Para ello es necesario conocer los valores de la entalpía y de la temperatura de fusión en equilibrio, que fueron determinados previamente, siendo, para el PTO, $\Delta H_u = 3.300 \text{ cal/mol}$ y $T_m^o = 50^\circ\text{C}$, y para el PDMO, $\Delta H_u = 2950 \text{ cal/mol}$ y $T_m^o = 75^\circ\text{C}$.

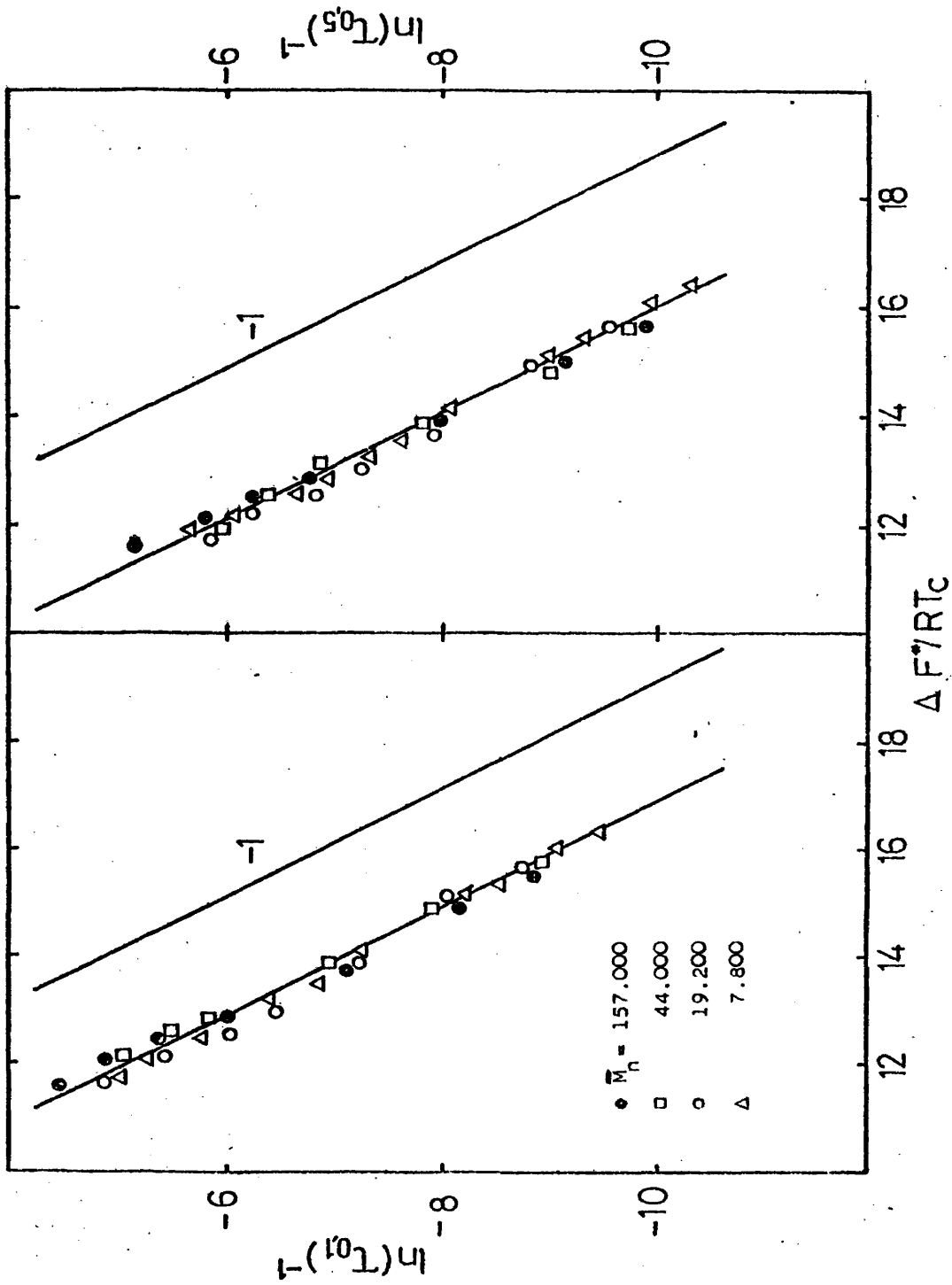
En las figuras IV-23 y IV-24 se ha representado, para los dos polímeros, la ecuación (IV-56) a partir de los tiempos necesarios para alcanzar el 10% y el 50% de la transformación.

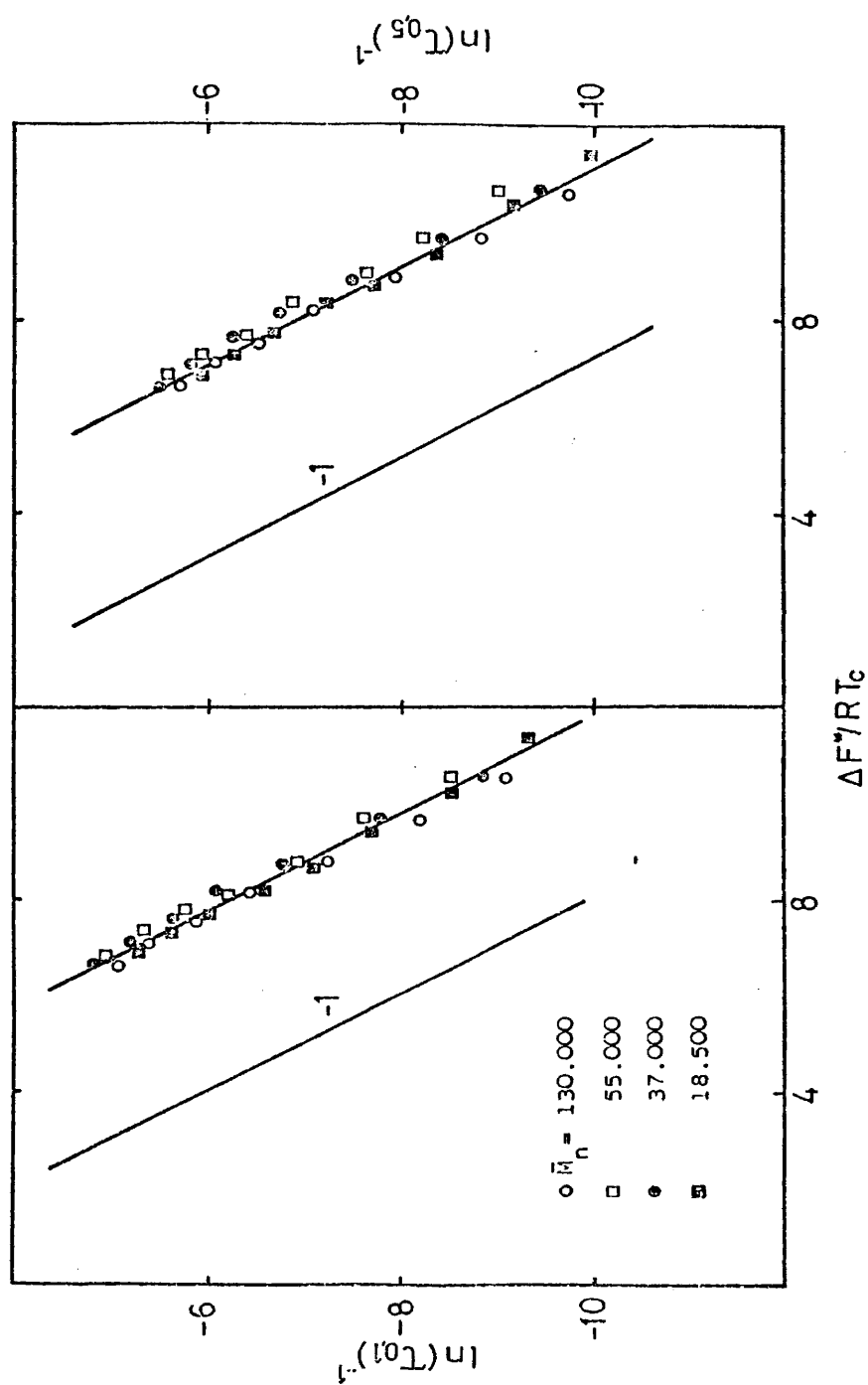
Para ambos polímeros se observa que la pendiente no varía para los pesos moleculares superiores, aunque sí lo hace para la fracción de menor peso molecular. Los valores obtenidos pueden verse en la Tabla IV-3.

TABLA IV-3

Valores del producto $(\sigma_e \sigma_u)^{1/2}$ para el PTO y PDMO

	PTO	PDMO
Altos pesos moleculares	944 cal/mol	698 cal/mol
Bajo peso molecular	978 "	718 "

Fig.IV-25 : Parámetros cinéticos del PTO en función de $\Delta F^*/RT_c$

Fig.IV-26 : Parámetros cinéticos del PMO en función de $\Delta F^*/RT_c$

Este aumento del producto de las energías interfaciales, --- aunque contrario al del polietileno (22), es análogo al reportado en otros polímeros (32,33). La explicación que se da es que la existencia de grandes cilios que no se empaquetan en las laminillas cristalinas provoca un aumento en la σ_e , en la zona de bajos pesos moleculares.

Teniendo en cuenta que no se han podido establecer independientemente los valores de ambas energías interfaciales, la solución que se viene utilizando (4,34) es suponer constante el valor de la energía interfacial lateral, asignándole el valor del 10% del calor de fusión, y calculando a partir del producto deducido de la pendiente en las figuras IV-23 y IV-24 el valor de la energía interfacial basal.

A partir de estos valores, puede calcularse, mediante las ecuaciones (IV-31) y (IV-32) el valor crítico t^* y la energía libre ΔF^* .

La ecuación (IV-56), puesta en función de la energía libre se convierte en:

$$\ln (\tau_i)^{-1} = \ln (\tau_i)_o^{-1} - \frac{E_D}{RT_c} - \frac{\Delta F^*}{RT_c} \quad (IV-57)$$

es decir, la representación del primer término en función de $\Delta F^*/RT_c$ debe ser una única función para todos los pesos moleculares, la cual, si se considera cte. el término de transporte, debe conducir a una línea recta de pendiente -1. Así ocurre realmente con los dos polímeros objeto de estudio, como puede verse en las figuras IV-25 y IV-26.

La conclusión es, pues, que la cristalización de polímeros en general, y la del PTO y PDMO en particular está gobernada por la energía libre de nucleación, resultando que la cinética de -- cristalización es función única de dicha energía libre, calcula-- ble a partir del producto de las energías interfaciales, siendo independiente del valor relativo asignado a cada una de ellas.

BIBLIOGRAFIA CORRESPONDIENTE AL CAPITULO IV

- 1.- P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223 (1949)
- 2.- L. Mandelkern, "Cristallization of Polymers", McGraw-Hill, New York. (1964)
- 3.- W. R. Moore, "An Introduction to Polymer Chemistry" University of London Press Ltd., Londres, (1963)
- 4.- L. Mandelkern, J. G. Fatou y K. Ohno, J. Polym. Sci., B, - 6, 615 (1968)
- 5.- E. Ergoz, J. G. Fatou y L. Mandelkern, Macromolecules, 5, 147 (1972)
- 6.- J. D. Hoffman, J. J. Weeks y W. M. Murphey, J. Res. Natl. Bur. Std., 63A, 67 (1959)
- 7.- D. Jadraque y J. G. Fatou, An.Quim., 73, 639 (1977)
- 8.- J. Tinas y J. G. Fatou, An. Quim., 76, 3 (1980)
- 9.- F. Von Göler y G. Sachs, Z. Physik, 77, 261 (1932)
- 10.- M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939)
- 11.- M. Avrami, J. Chem. Phys., 8, 212 (1940)
- 12.- M. Avrami, J. Chem. Phys., 9, 177 (1941)
- 13.- R. U. Evans, Trans. Faraday Soc., 41, 365 (1945)
- 14.- L. A. Wood y N. Bekkedahl, J. Appl. Phys., 17, 362 (1946)
- 15.- D. Turnbull y J. G. Fisher, J. Chem. Phys., 17, 71 (1949)
- 16.- P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51 (1942)
- 17.- L. Mandelkern, J. Appl. Phys., 26, 443 (1955)
- 18.- L. Mandelkern, J. G. Fatou y C. Howard, J. Phys. Chem., 68, 3386 (1964)
- 19.- J. D. Hoffman, J. Chem. Phys., 29, 1192 (1958)
- 20.- J. I. Lauritzen y J. D. Hoffman, J. Res. Natl. Bur. Std., 64A, 73 (1960)

- 21.- L. Mandelkern, J. G. Fatou y C. Howard, J. Phys Chem., 69, 956 (1965)
- 22.- C. Devoy y L. Mandelkern, J. Polym. Sci., A2, 7, 1883 -- (1969)
- 23.- R. Alamo, J. G. Fatou y J. Guzmán, Polymer, (1982), en - prensa.
- 24.- H. Tadokoro y otros, Makromol. Chem., 109, 96 (1967)
- 25.- Y. Takahashi y otros, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 18, 1863 (1980)
- 26.- "Chemical Engineers' Handbook", J. H. Perry, Ed., McGraw - Hill, New York (1941)
- 27.- C. H. Baker y L. Mandelkern, Polymer, 7, 7 (1966)
- 28.- J. G. Fatou y J. M. Barrales, J. Polym. Sci , A2, 6, 1141 (1968)
- 29.- J. G. Fatou y J. M. Barrales, J. Polym. Sci, A2, 7, 1755 - (1969)
- 30.- J. H. Magill, J. Polym. Sci., B, 6, 853 (1968)
- 31.- J. Garza, C. Marco, J. G. Fatou y A. Bello, Polymer, 22, - 477 (1981)
- 32.- D. Jadraque, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1975)
- 33.- R. Alamo, J. G. Fatou y J. Guzman, Polymer (1982) en prensa
- 34.- J. M. Barrales y J. G. Fatou, Polymer, 13, 407 (1972)

232

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación constituye una aportación original al estudio de la cinética de polimerización y cristalización del polióxido de trimetileno y de su 3,3-dimetil derivado. Las conclusiones que pueden obtenerse de los resultados experimentales y teóricos descritos en los capítulos precedentes son las siguientes:

- 1.- La polimerización del óxido de trimetileno, utilizando --hexafluoroantimoniato de trietiloxonio como catalizador, en disolución de cloruro de metileno y metilciclohexano, presenta una reacción de terminación entre los centros activos y los grupos éter de la cadena de polímero. Mediante un esquema cinético que tiene en cuenta esta reacción, se encuentra que la constante de propagación en metilciclohexano es seis veces mayor que en cloruro de metileno, es decir, este parámetro crece al disminuir la constante dieléctrica del medio, como corresponde a una reacción entre la especie iónica que propaga y una molécula neutra - de monómero.
- 2.- Se ha comprobado, mediante la utilización de técnicas viscosimétricas en vacío, la existencia de una asociación intermolecular de los iones oxonio en crecimiento derivados del oxetano con los grupos éter de otra cadena de polímero. Esto, junto con los datos cinéticos obtenidos, se interpreta en el sentido de que sólo las especies no asociadas son activas para la propagación, mientras que las asociadas representan especies durmientes de reactividad muy reducida.

- 3.- Experiencias análogas de viscosimetría en vacío indican que los iones oxonio derivados de 3,3-dimetil oxetano, - en cloruro de metileno, no están asociados.
Se ha desarrollado por primera vez un método que consiste en la formación controlada de especies inactivas, lo que disminuye la velocidad de polimerización y permite su medida dilatométrica. A partir del esquema cinético, se obtiene un valor para la constante de propagación del 3,3-dimetil oxetano, en cloruro de metileno, a 3°C, de -12,6 l/mol seg, así como que la velocidad de adición del tetrahidropirano a los iones oxonio derivados del 3,3-dimetil oxetano es mil veces superior a la de adición de - este monómero a los iones oxonio derivados del tetrahi--dropirano.
- 4.- La determinación del valor del parámetro de solubilidad a partir de medidas de viscosidad intrínseca en varios - disolventes indica que la densidad de energía cohesiva en el polióxido de trimetileno es superior en un 40% a la de su derivado. El análisis de los respectivos parámetros de solubilidad tridimensionales indica que la diferencia se debe, por una parte, al mayor volumen que introducen los sustituyentes metilo y, por otra, a las diferencias en la polarizabilidad y momento dipolar que existen entre estos polímeros.
- 5.- El fraccionamiento, mediante precipitación fraccionada, - ha permitido obtener fracciones homogéneas para ambos polímeros. El exponente de la ecuación viscosimétrica del polióxido de 3,3-dimetil trimetileno, determinada en ci--clohexano a 25°C, toma el valor 0,79 el cual permite deducir que el ciclohexano es un buen disolvente para este po

límero, contrastando con el hecho de que sea un disolvente θ a 27°C del polioxetano.

La relación característica, obtenida a partir de los valores de viscosidad intrínseca, peso molecular y segundo -- coeficiente del virial, toma el valor 4,25 para el polio--óxido de 3,3-dimetil trimetileno, lo que indica que su cadena es algo más rígida que la del polioxetano, cuya relación característica vale 3,86.

- 6.- Los valores obtenidos mediante calorimetría diferencial - para la temperatura de transición vítrea son -71°C para - el polioxetano y -50°C para su derivado. La diferencia se debe a que la flexibilidad de la cadena resulta disminuída como consecuencia de que la sustitución de dos hidrógenos por dos grupos metilo elimina, por impedimento estérico, la posibilidad de rotación del enlace éter.

El cociente entre la temperatura de fusión y la de transición vítrea vale 1,6 en ambos polímeros, muy próximo al - valor característico para polímeros asimétricos.

- 7.- El estudio, mediante difracción de Rayos X y calorimetría diferencial, de la formación de estructuras cristalinas - por cristalización isotérmica a partir del estado fundido indica que, en estas condiciones, el polioxetano sólo da lugar a una modificación cristalina, la ortorrómbica. En las mismas condiciones de cristalización, el polímero sustituído da lugar a dos formas cristalinas: la primera, monoclínica, se obtiene cuando se cristaliza por encima de 16°C, mientras que la otra, ortorrómbica, se obtiene por debajo de dicha temperatura.

- 8.- La entalpía de fusión de la modificación ortorrómbica del polioxetano, determinada por el método de los diluyentes, toma el valor de 825 cal/enlace, comparable con la de los otros términos de la serie de los poliéteres lineales, -- los cuales, salvo en el caso del polióxido de metileno, -- muestran un valor ascendente al aumentar el número de grupos metilénicos de la unidad estructural.

La entalpía de fusión de la modificación monoclinica del polióxido de 3,3-dimetil trimetileno, determinada también por el método de los diluyentes, es de 422 cal/enlace, inferior a la del polióxido de trimetileno como consecuen--cia de un menor empaquetamiento en la celdilla cristalina de aquél.

- 9.- La dependencia de la temperatura de fusión con la temperatura de cristalización es poco acusada en ambos polímeros excepto cuando se trabaja a subenfriamientos pequeños. -- Tal comportamiento es debido a que los grandes subenfria--mientos que es necesario utilizar en estos sistemas para -- que se obtenga un nivel adecuado de cristalinidad en un -- tiempo razonable, conducen a cristales cuyo tamaño no va--ría apenas con la temperatura de cristalización.

La temperatura de fusión en equilibrio, obtenida por ex--trapolación de los datos anteriores, tiene un valor de -- 50°C para el polioxetano y 75°C para el polímero sustitui--do. El valor superior de este último es consecuencia de -- una mayor disminución en el término entrópico que en el -- entálpico.

- 10.- La cristalización a partir del estado fundido de la modificación ortorrómbica del polioxetano en un intervalo de pesos moleculares comprendido entre 7.800 y 157.000, así como de la modificación monoclinica en fracciones de polióxido de 3,3-dimetil trimetileno de peso molecular entre 18.500 y 130.000, sigue la forma general característica de la cristalización de polímeros. El análisis mediante las ecuaciones de Avrami y Göler-Sachs indica una nucleación homogénea y un crecimiento bidimensional para los dos polioxetanos, en el rango de temperaturas y pesos moleculares estudiado.

La influencia del peso molecular en los parámetros de velocidad de cristalización es muy acusada, como consecuencia de las diferencias en la energía libre de nucleación y en la energía de transporte en la interfase cristal-líquido. En el caso del polímero sustituido, a igualdad de peso molecular y subenfriamiento, las velocidades de la cristalización son apreciablemente menores que en el caso del polióxido de trimetileno.

- 11.- El producto de las energías libres interfaciales lateral y basal, para ambos polímeros, es constante con el peso molecular, cuando el tamaño crítico del núcleo es mucho menor que la longitud de cadena, según se deduce del estudio del coeficiente de temperatura. El valor de dicho producto, en el caso del polióxido de 3,3-dimetil trimetileno es aproximadamente la mitad que en el polioxetano, indicando la existencia de una interfase menos distorsionada en el primero.

La representación del tiempo necesario para alcanzar un -

determinado porcentaje de transformación frente a la ener
gía libre que se necesita para la formación de un núcleo
estable conduce a una función única, cuando se estipulan
los valores de las energías interfaciales. Dicha función
indica que la cristalización de estos polímeros está go--
bernada por el proceso de nucleación del sistema.

